

Photochemisch induzierte Isomerisierungen
von arylsubstituierten Chinaminen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

VOLKER WEIßKOPF
aus Unterhaun/Krs. Hersfeld

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Photochemisch induzierte Isomerisierungen von arylsubstituierten Chinaminen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

VOLKER WEISKOPF
aus Unterhaun/Krs. Hersfeld

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als Dissertation angenommen

am: 28.6.1977

Tag der mündlichen Prüfung: 6.7.1977

Berichterstatter : Professor Dr. Hartwig Perst

Mitberichterstatter: Professor Dr. Karl Dimroth

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Verfassung und Organisation	2
3.	Politische und soziale Entwicklung	3
4.	Meinen Eltern gewidmet	4
5.	Ergebnisse	5
6.	Verfasserverzeichnis	6
7.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	7
8.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	8
9.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	9
10.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	10
11.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	11
12.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	12
13.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	13
14.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	14
15.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	15
16.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	16
17.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	17
18.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	18
19.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	19
20.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	20
21.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	21
22.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	22
23.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	23
24.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	24
25.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	25
26.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	26
27.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	27
28.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	28
29.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	29
30.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	30
31.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	31
32.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	32
33.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	33
34.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	34
35.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	35
36.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	36
37.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	37
38.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	38
39.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	39
40.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	40
41.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	41
42.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	42
43.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	43
44.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	44
45.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	45
46.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	46
47.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	47
48.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	48
49.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	49
50.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	50
51.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	51
52.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	52
53.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	53
54.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	54
55.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	55
56.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	56
57.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	57
58.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	58
59.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	59
60.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	60
61.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	61
62.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	62
63.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	63
64.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	64
65.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	65
66.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	66
67.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	67
68.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	68
69.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	69
70.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	70
71.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	71
72.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	72
73.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	73
74.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	74
75.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	75
76.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	76
77.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	77
78.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	78
79.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	79
80.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	80
81.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	81
82.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	82
83.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	83
84.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	84
85.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	85
86.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	86
87.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	87
88.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	88
89.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	89
90.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	90
91.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	91
92.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	92
93.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	93
94.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	94
95.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	95
96.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	96
97.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	97
98.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	98
99.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	99
100.	Verfasserverzeichnis, Fortsetzung	100

	<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
	Theoretischer Teil	
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Darstellung von Chinaminen	7
3.	Photochemische Darstellungsmethoden von Chinaminen	15
3.1.	Mechanismus	15
3.2.	Synthesemöglichkeiten	20
4.	6-Amino-substituierte Bicyclo[3.1.0]hexenone	23
4.1.	Photochemische Umlagerung von 4-(N-Acetyl-N-methyl)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa-2.5-dien-1-on, <u>21</u>	23
4.2.	Strukturermittlung anhand charakteristischer Verschiebungen von Phenylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum hydrierter Bicyclo[3.1.0]hexenone	26
4.3.	Photochemisches Verhalten der Bicyclen <u>24A</u> und <u>24B</u>	35
4.4.	Thermische Umlagerung von Bicyclus <u>24B</u>	37
5.	Photochemische Umlagerung von 4-(N-Methyl-amino)- und 4-(N,N-Dimethyl-amino)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa-2.5-dien-1-on, <u>20</u> und <u>16</u>	39
6.	Belichtungsergebnisse der linear konjugierten Chinamine	45

6.1.	6-(N,N-Dimethyl-amino)-2.3.6-triphenyl-cyclohexa- 2.4-dien-1-on, <u>15</u>	46
6.2.	6-(N,N-Dimethyl-amino)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa- 2.4-dien-1-on, <u>12</u>	48
6.3.	6-(N,N-Dimethyl-amino)-2.5.6-triphenyl-cyclohexa- 2.4-dien-1-on, <u>14</u>	52
6.4.	6-(N-Acetyl-N-methyl-amino)-2.5.6-triphenyl- cyclohexa-2.4-dien-1-on, <u>25</u>	56
6.5.	Ergebnisse photochemisch induzierter Umlagerungen von o-Chinaminen	58
7.	Zusammenfassung	67

Experimenteller Teil	Seite
Vorbemerkungen	73
1. Verbesserte Vorschrift zur Darstellung von 2.3.6-Triphenyl-phenol	75
2. Darstellung von Chinaminen	75
2.1. Oxidation von Phenolen mit Bleitetraacetat	75
2.1.1. Oxidation von 2.4.6-Triphenylphenol <u>11</u>	77
a) 6-(N.N-Dimethyl-amino)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa-2.4-dien-1-on, <u>12</u>	77
b) 4-(N.N-Dimethyl-amino)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa-2.5-dien-1-on, <u>16</u>	77
2.1.2. Oxidation von 2.3.6-Triphenylphenol <u>13</u>	78
a) 6-(N.N-Dimethyl-amino)-2.3.6-triphenyl-cyclohexa-2.4-dien-1-on, <u>15</u>	78
b) 6-(N.N-Dimethyl-amino)-2.5.6-triphenyl-cyclohexa-2.4-dien-1-on, <u>14</u>	79
c) 4-(N.N-Dimethyl-amino)-2.3.6-triphenylphenol, <u>17</u>	80
2.1.3. Oxidation von Phenol <u>17</u> zum 2.3.5-Triphenyl-p-chinon, <u>18</u>	80
2.2. Darstellung der Chinamine <u>12</u> und <u>16</u> aus 2.4.6-Triphenylphenoxyl <u>19</u>	81
2.2.1. Umsetzung des Radikaldimeren von <u>19</u> mit Dimethylamin	81
2.2.2. Darstellung von <u>12</u> und <u>16</u> durch Oxidation von <u>11</u> mit Cyanoferat-III-Lösung	81
2.3. Darstellung von 4-(N-Methyl-amino)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa-2.4-dien-1-on, <u>20</u>	82

2.4.	Darstellung von 4-(N-Acetyl-N-methyl-amino)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa-2.4-dien-1-on, <u>21</u>	83
3.	Belichtung der 6-Acetoxy und 6-Alkoxy-bicyclen <u>7</u> und <u>8</u> in Gegenwart von Aminen	84
3.1.	Belichtung von 6-exo-Methoxy-bicyclus <u>7B</u>	84
3.1.1.	Spektroskopischer Nachweis der 6-(N,N-Dimethyl-amino)-3-methoxy-2.3.6-triphenyl-cyclohexa-1.4-dien-1-ole, <u>23a</u> und <u>23b</u>	85
3.2.	Belichtung von 6-exa-Acetoxy-bicyclus <u>8B</u> in Gegenwart von Dimethylamin	86
3.3.	Belichtung von 6-endo-Methoxy-bicyclus <u>7A</u> in Gegenwart von t-Butylamin	86
4.	6-Amino-substituierte Bicyclo[3.1.0]hexenone	88
4.1.	Photochemische Umlagerung von Chinamin <u>21</u>	88
4.2.	Hydrierung von Bicyclo[3.1.0]hexenon <u>24B</u> zu 6-(N-Acetyl-N-methyl-amino)-1.3.6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexan-2-on, <u>27B</u>	91
4.3.	Darstellung von pentadeuteriophenyl-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexanonen	92
4.3.1.	Darstellung der p-Chinolmethylether <u>29</u> und <u>34</u>	93
4.3.2.	Belichtung der p-Chinolmethylether <u>29</u> und <u>34</u>	94
4.3.3.	Darstellung der exo-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexenone <u>30B</u> und <u>35B</u> aus o-Chinolethern <u>31</u> und <u>36</u>	98
4.3.4.	Hydrierung der Bicyclohexenone <u>30</u> und <u>35</u>	99

	Seite
4.3.5. Thermische Umlagerung der endo-Methoxy-bicyclo- [3.1.0]hexenone <u>30A</u> und <u>35A</u>	102
4.4. Belichtung von Bicyclus <u>24B</u>	103
4.5. Thermische Umlagerung von Bicyclus <u>24B</u>	103
5. Belichtung gekreuzt konjugierter Chinamine	104
5.1. Chinamin <u>20</u>	104
5.2. Chinamin <u>16</u>	105
6. Belichtung der linear konjugierten Chinamine	105
6.1. Allgemeine Vorschrift zur Umlagerung bei tiefen Temperaturen	105
6.2. Chinamin <u>15</u>	106
6.3. Chinamin <u>12</u>	107
6.3.1. Spektroskopische Verfolgung der Belichtung von <u>12</u>	108
6.4. Chinamin <u>14</u>	109
6.4.1. ¹ H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Umlagerung	110
6.5. Chinamin <u>25</u>	111
Literaturverzeichnis	113
Spektrenanhang	119

Hinweis:

In dieser Arbeit sind die Formeln durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

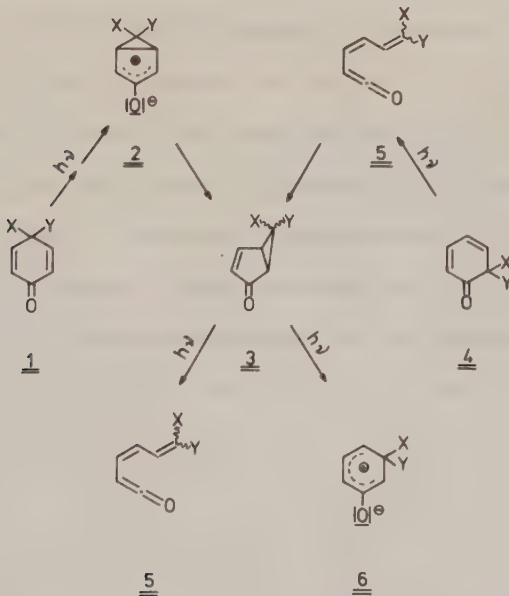
Hochgestellte arabische Ziffern verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern ist ein unsubstituierter Phenylkern mit $\emptyset$, die Methylgruppe mit Me und die Acetylgruppe mit Ac abgekürzt.

Theoretischer Teil

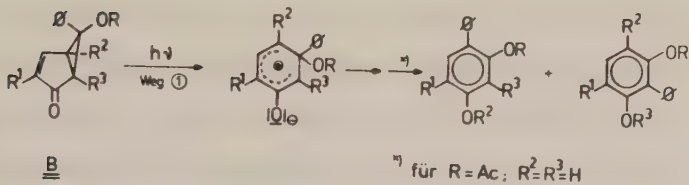
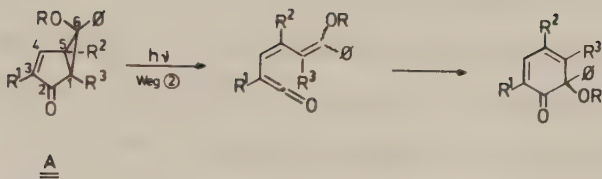
1. Einleitung und Problemstellung

Die photochemisch induzierte Umlagerung von Cyclohexa-
dienonen ¹⁻⁹⁾ liefert unter geeigneten Bedingungen Bicyclo-
[3.1.0]hexenone 3, die ihrerseits photochemisch oder ther-
misch weiterreagieren können. Die Reaktion 1 $\rightarrow$ 3 verläuft



über polare Zwischenstufen 2 (Zimmerman-Typ-A-Mechanismus), ¹⁻³⁾ während beim Übergang von 4 nach 3 Ketene formu-

liert werden.^{4-8, 10)} Bei den photochemischen Folgereaktionen der Bicyclen 3 werden zwei Wege diskutiert: Weg 1 durch zentralen Bindungsbruch zu einem Zwitterion 6 (Zimmerman-Typ-B-Mechanismus)^{2, 3, 11-13)} und Weg 2 durch lateralen Bindungsbruch zum Keten 5.^{11, 13)} Beide reaktiven Spezies reagieren dann zu stabilen Endprodukten: das Zwitterion geht unter Substituentenwanderung in Phenole über, das Keten cyclisiert zu einem 2.4-Cyclohexadienon. Die Richtung der Bicyclen-Umlagerung wird durch unterschiedliche Faktoren bestimmt. So reagiert z.B. der 6.6-Dimethylbicyclus ($X = Y = \text{Me}$) je nach Lösungsmittelpolarität nach Weg 1 (THF/H₂O) oder nach Weg 2 (Cyclohexan),¹¹⁾ während für triarylierte Bicyclo[3.1.0]hexenone das Substitutionsmuster an C⁶ den Reaktionsweg bestimmt.¹³⁾ Reaktions - schema 1 gilt für alle in der Tabelle aufgeführten Bicyclen vom Typ A und B in unpolaren Lösungsmitteln.



Nr.	Typ	R	R^1	R^2	R^3	Lit.
<u>7 A</u>	A	Me	$\emptyset$	H	$\emptyset$	14, 15)
<u>8 A</u>	A	Ac	$\emptyset$	H	$\emptyset$	14, 16)
<u>10 A</u>	A	CH Me ₂	$\emptyset$	H	$\emptyset$	16)
<u>7 B</u>	B	Me	$\emptyset$	H	$\emptyset$	14, 15)
<u>8 B</u>	B	Ac	$\emptyset$	H	$\emptyset$	14, 16)
<u>9 B</u>	B	Ac	$\emptyset$	$\emptyset$	H	14, 17)
<u>10 B</u>	B	CH Me ₂	$\emptyset$	H	$\emptyset$	16)

Reaktionsschema 1

Das photochemische Verhalten der Cyclohexadienone und der Bicyclen wurde vielfach untersucht. Dabei wurde elektronischen Einflüssen von Substituenten auf die Photochemie der Cyclohexadienone wenig Beachtung geschenkt.^{4,8,16,18,19)}

Lediglich an den Vinyl-Positionen wurden elektronenziehende Substituenten eingebaut, um deren Einfluß auf das Verhalten gekreuzt konjugierter Cyclohexadienone bei Belichtung zu untersuchen.²⁰⁾ Gerade aber die Reste an den sp^3 -hybridisierten C-Atomen der Cyclohexadienone sind u.a. für die Elektronendichte im Cyclopropanring der Bicyclen maßgebend. Die Leichtigkeit, mit der Dreiring-Öffnungen erfolgen, wird durch unterschiedliche Substitution stark beeinflusst,^{21,22)} was auch bei Bicyclo[3.1.0]hexenonen beobachtet wird.²⁴⁾ Daher sollte gerade diesen Substituenten besondere Beachtung geschenkt werden. Es sollte möglich sein, durch geeignete Variation der Substituenten X bzw. Y in 1 und 4 die Grenze der Bicyclisierung in Abhängigkeit von der Elektronendichte zu untersuchen.

Als Maß für veränderte Bindungsfestigkeiten in Cyclopropanen werden u.a. Bindungslängen-Änderungen diskutiert. Nach einfachen MO-Betrachtungen sollten elektronendonatorische Substituenten alle Dreiring-Bindungen schwächen und so zu einer

Verlängerung aller Bindungen führen; elektronenacceptorische Substituenten sollten hingegen eine Verkürzung der dem Substitutions-Zentrum gegenüberliegenden Bindung bewirken. Bisher ist dies eindeutig nur für Cyclopropane mit elektronenacceptorischen Substituenten (Carbonsäureester-, Cyan-Gruppe)^{21,22)} beobachtet worden.

Sauerstoff-, Halogen- und Phenylsubstitution in Cyclopropanen zeigen keinen besonderen Einfluß auf die Bindungslängen im Dreiring.^{15,23,25)} So ergibt sich die durchschnittliche Bindungslänge im Cyclopropan zu $1,514 \text{ \AA}$ ²⁶⁾ und beim 1.1-Dibrom-trans-2.3-diphenylcyclopropan zu $1,516 \text{ \AA}$.²⁵⁾ Durch je eine Nitrogruppe in der p-Position der Phenylringe wird überhaupt keine Änderung der durchschnittlichen Bindungslänge beobachtet.²⁵⁾ Aus den Röntgen-Strukturen von triarylierten 6-Methoxy- und 6-Acetoxy-bicyclohexenonen ist ebenfalls keine signifikante Bindungslängen-Änderung im Cyclopropanteil der Bicyclen ersichtlich.^{14,15)} Allerdings zeigen 6-Methoxy-bicyclohexenone durchweg geringere thermische Stabilität als gleichartig substituierte 6-Acetoxy-Verbindungen.²⁴⁾ Die Wahl des Heteroatoms Stickstoff anstelle von Sauerstoff schien wünschenswert, weil der Stickstoff durch unterschiedliche Substitution eine genügende Variationsbreite in der Elektronendichte er-

lauben sollte. Die Ausgangsverbindungen 1 und 4 ($X = NR_2$), die Chinamine,²⁷⁻⁴³⁾ sind auch deshalb von Interesse, weil über deren Photochemie bislang wenig bekannt ist.⁴⁴⁾

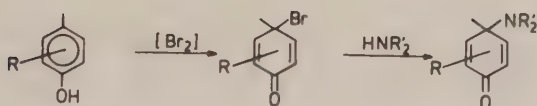
Triaryl-chinamine wurden in der Literatur überdies noch nicht beschrieben.

Die Darstellung unterschiedlich substituierter Aryl-chinamine und die Untersuchung ihres photochemischen Verhaltens sind daher wichtige Ziele dieser Arbeit. Dabei sollte vor allem überprüft werden, ob 6-Amino-bicyclo-[3.1.0]hexenone photochemisch aus Chinaminen zugänglich sind, zunächst unabhängig von den verschiedenen Reaktionswegen. Die Untersuchung der thermischen Stabilität derartiger Bicyclen in Abhängigkeit von der Substitution ist dabei von besonderem Interesse.

2. Darstellung von Chinaminen

Die älteste und häufig benutzte Methode zur Darstellung von Chinaminen geht von Halogencyclohexadienonen aus, deren Halogen gegen die Aminogruppe ausgetauscht wird.^{27,28,37-39)}

Dieser Syntheseweg ist auf die Triaryl-Reihe nicht direkt übertragbar. Die Bromierung von Triphenylphenol erfolgt



nämlich im peripheren 4-Phenylkern,⁴⁵⁾ sodaß die notwendige Ausgangsverbindung nicht zugänglich ist. Die direkte Umwandlung von Phenolen zu Chinaminen mit geeigneten Oxidationsmitteln (bzw. Katalysatoren) in Gegenwart von Aminen wurde ebenfalls beschrieben.^{34,35)} Die Übertragung dieser Methode auf die hier benutzten Phenole gelang mit Bleitetraacetat in Anwesenheit von Dimethylamin. Da dieses auch direkt von Bleitetraacetat oxidiert wird, müssen beide Reagentien in hohem Überschuß eingesetzt werden, was präparativ von Nachteil ist. Die nach dieser Methode dargestellten Chinamine sind in Tabelle 1 aufgeführt.

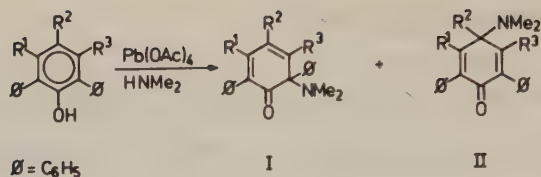
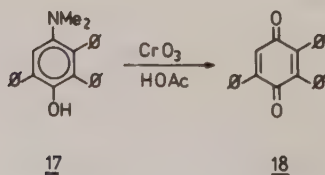


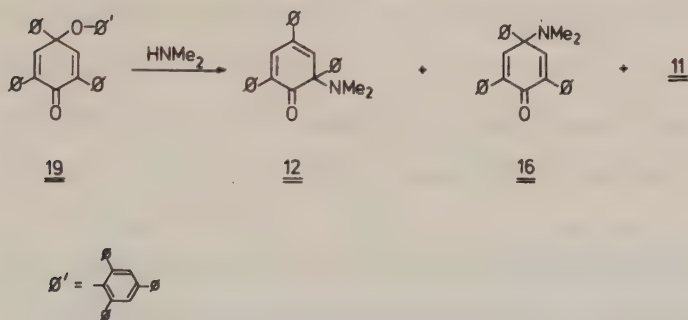
Tabelle 1: Chinamine aus Phenolen

Phenol	Chinamin	R ¹	R ²	R ³	Typ	Ausb. [%]
<u>11</u>	<u>12</u>	H	Ø	H	I	48
<u>13</u>	<u>14</u>	H	H	Ø	I	10
<u>13</u>	<u>15</u>	Ø	H	H	I	27
<u>11</u>	<u>16</u>	H	Ø	H	II	37

Die Umsetzung des Phenols 13 liefert kein Chinamin vom Typ II, das in diesem Fall dem Ketontautomeren eines Phenols 17 entspräche. Man erhält statt dessen das Aminophenol 17, dessen Struktur außer durch spektroskopische Daten durch Oxidation mit Chromtrioxid zum bekannten p-Chinon 18 ⁴⁶⁾ bewiesen wurde.



Eine weitere Möglichkeit Chinamine darzustellen war wünschenswert, um den hohen Anteil an Nebenprodukten zu verringern. So liefert die Umsetzung des Dimeren von 2.4.6-Triphenylphenoxyl ^{*)} 19 ⁴⁷⁻⁵⁰⁾ mit Dimethylamin bei Raumtemperatur in wenigen Minuten die erwarteten Chinamine neben 2.4.6-Triphenylphenol.



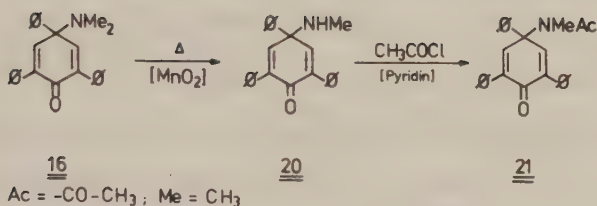
Diese Darstellungsmethode ist einerseits mit der Disproportionierung von 19 in saurer Lösung zum 2.4.6-Triphenyl-p-chinol, ⁵¹⁾ andererseits mit der Umsetzung von Spirochinol-ethern mit Aminen vergleichbar. ³¹⁾ Das Phenol 11 und beide Chinamine zusammen resultieren im Verhältnis 1 : 1, während 12 in geringerem Maße (12 : 16 = 5 : 4) entsteht, als für statistischen Angriff zu erwarten ist. Die Reaktion läßt sich noch verbessern, wenn man das Radikaldimere 19 in situ durch

^{*)} über Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht vgl. ^{48,49)}

Zweiphasenoxidation aus dem Phenol erzeugt, die oxidierende Phase abtrennt und nach Umsetzung mit dem Amin die organische Phase erneut oxidiert. Wiederholt man dieses Verfahren mehrmals, so kann praktisch vollständiger Umsatz des Phenols 11 zu den Chinaminen 12 und 16 ohne Nebenprodukte erreicht werden.

Leider bleiben die bisher beschriebenen Methoden zur Darstellung von Chinaminen auf sekundäre aliphatische Amine beschränkt. Auf diese Weise sind also nur tertiäre Chinamine, nicht aber sekundäre zugänglich. Primäre Amine werden nämlich selbst unter den Reaktionsbedingungen zu leicht oxidiert - auch von dem Radikaldimeren 19.^{52,53)}

Eine Variation der Elektronendichte am Stickstoff durch Einführung einer Arylaminogruppe im Cyclohexadienon-System war nicht erfolgreich, da weder mit sekundären noch mit primären Arylaminen nach den beschriebenen Synthese-Methoden Chinamine erhältlich sind.⁵³⁾ Die Herabsetzung der Elektronendichte am Chinamin-Stickstoff gelang auf anderem Wege: zunächst wurde ein sekundäres Chinamin in einer recht ungewöhnlichen Reaktion dargestellt.⁵⁴⁻⁵⁶⁾ Durch Behandeln von 16 mit aktivem Mangandioxid in siedendem Benzol erhält man 20 bis zu 50% (bezogen auf umgesetztes 16).



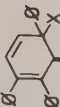
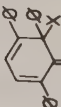
Die anschließende Acylierung von 20 in Gegenwart von Pyridin verläuft quantitativ und führt zu 21,^{*)} in dem die Elektronendichte am Stickstoff durch die Acyl-Substitution stark reduziert wird. Mit den Verbindungen 16, 20 und 21 liegt eine Reihe von Chinaminen abgestufter Elektronendichte am Stickstoff vor, womit ein Teilziel erreicht ist. Allerdings fehlt eine entsprechende Reihe bei den linear konjugierten Chinaminen, da die Mangandioxid-Umsetzung ausgehend von tert. o-Chinaminen nicht zum Erfolg führt.^{**)} Hier soll zunächst auf die Strukturen der synthetisierten Chinamine anhand der spektroskopischen Daten eingegangen werden, die in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt sind. Die erhaltenen Werte korrelieren gut mit denen vergleichbarer Verbindungen.

*) Die Synthese des Acetamino-Derivats 21 durch Oxidation von 2.4.6-Triphenylphenol in Gegenwart von N-Methylacetamid gelingt nicht.

**) Über die erfolgreiche Darstellung eines N-Acetyl-N-methylcyclohexa-2,4-dienons vgl. Abschnitt 4

Die Carbonyl-Schwingungsfrequenzen liegen in dem Bereich, der für die entsprechenden Cyclohexadienone charakteristisch ist.^{30,51)} In den ^1H -NMR-Spektren werden die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen bei den erwarteten Frequenzen⁵⁷⁾ beobachtet, die Signale der Vinylprotonen erscheinen zwischen 6.2 und 7.2 ppm, werden aber teilweise von den Phenylprotonen-Multipletts verdeckt. Bei den linear konjugierten Chinaminen sind die Kopplungskonstanten in Größenordnungen, wie sie auch bei anderen Cyclohexadienonen beobachtet werden.⁵⁸⁾ Das Chinamin 15 zeigt für die Vinylprotonen in Deuteriochloroform allerdings nur ein Singulett, H_a und H_b sind hier isochron. Die Richtigkeit der Strukturzuordnung für 15 wird durch die Anisochronie von H_a und H_b in d_6 -Benzol und zusätzlich durch die UV-Spektren bestätigt. Ein Vergleich von 2.3.6-Triphenylcyclohexadienonen (III) mit entsprechenden 2.5.6-Triphenylverbindungen (IV) ergibt folgendes Bild (vgl. Tabelle 3) : außer der guten Übereinstimmung der Absorptionsmaxima zeigen Cyclohexadienone vom Typ IV ein ausgeprägtes Minimum bei 300 - 311 nm. Bei den Verbindungen vom Typ III ist das längerwellige Maximum um ca. 30 nm hypsochrom verschoben; ein Absorptionsminimum ist nicht vorhanden, dafür deutet sich bei 285 nm eine Schulter an.

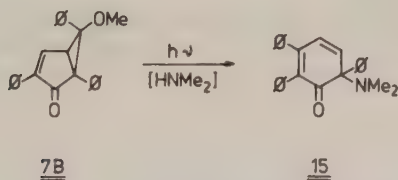
Tabelle 3: UV-Daten von Cyclohexadienonen

Verbindung (Typ)	Lit.	X	Absorptionen in nm (log ϵ) in EtOH			
			$\lambda_{\max}$	λ_{sh}	$\lambda_{\min}$	$\lambda_{\max}$
 III	-	15 $\equiv$ NMe ₂	235 (4.28)	285 (3.89)	-	349 (3.73)
	59)	OAc	230 (4.34)	285 (3.85)	-	347 (3.75)
 IV	-	14 $\equiv$ NMe ₂	247 (4.23)	-	300 (3.49)	370 (3.91)
	-	25 $\equiv$ NMeAc	240 (4.16)	-	299 (3.52)	342 (3.97)
	60)	OAc	251 (4.16)	-	307 (3.37)	372 (3.92)
	60)	OMe	253 (4.14)	-	311 (3.41)	372 (3.98)

3. Photochemische Darstellungsmethoden von Chinaminen

3.1. Mechanismus

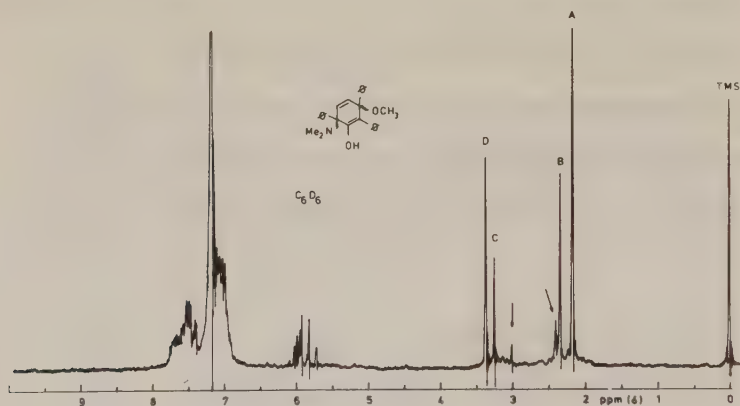
Auf der Suche nach anderen Verfahren zur Darstellung von Chinaminen wurde ein völlig neuartiger Syntheseweg zu derartigen Verbindungen gefunden: belichtet man den exo-Methoxy-bicyclus 7B in Gegenwart von Dimethylamin, und trennt anschließend das farblose Reaktionsgemisch von überschüssigem Amin durch Ausschütteln mit 2N Schwefelsäure, so erhält man das Chinamin 15.



Dieses zunächst überraschende Reaktionsergebnis findet eine einfache Erklärung, wenn man die Zwischenprodukte der Reaktion genauer untersucht.

Trennt man das Amin und Lösungsmittel nach der Belichtung von 7B durch vorsichtiges Eindampfen (i.Vak.) unter Feuchtigkeitsausschluß, so erhält man zunächst ein farbloses Öl, in dem sich NMR- und IR-spektroskopisch Vorstufen des Chinamins 15 nachweisen lassen. Läßt man die NMR-Probe bei Raumtemperatur ste-

hen, so verschwinden die Signale A - D, während gleichzeitig zwei neue Methylsignale bei $\delta = 2.40$ (s,6; Chinamin) und bei $\delta = 3.04$ (s,3; Methanol) entstehen.



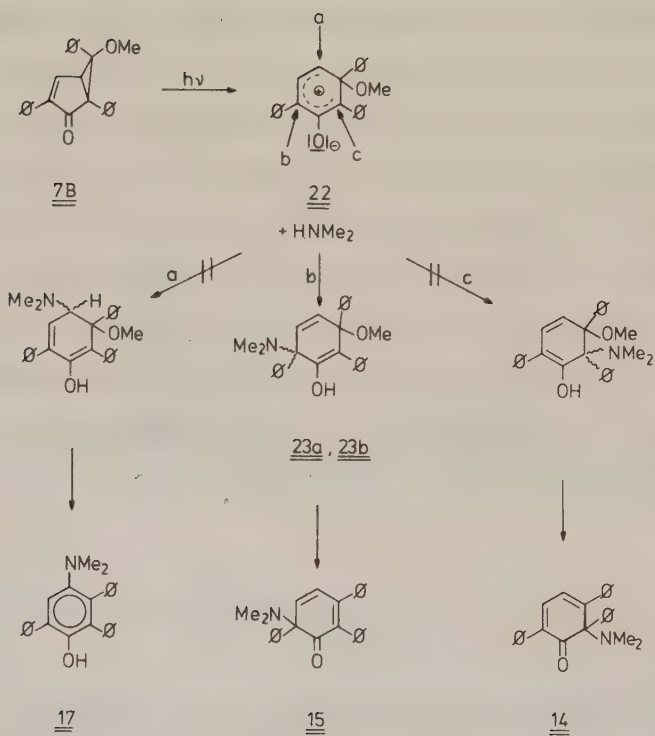
$^1\text{H-NMR}$ - Spektrum der Additionsprodukte 23

Das IR - Spektrum zeigt nur eine mittelstarke Absorption bei 1640 cm^{-1} (in CCl_4), die beim Stehenlassen langsam verschwindet. Dafür tritt dann eine starke Carbonylabsorption bei 1660 cm^{-1} auf. Nach dem eingangs (Abschnitt 1) erwähnten Mechanismus der photochemisch induzierten Ringöffnung von 7B bildet sich zunächst ein Zwitterion 22,⁶¹⁾ welches dann vom Amin nucleophil angegriffen wird, vgl. Schema 2. Dies erfolgt

regiospezifisch nur in Position b unter Bildung der beiden cis-trans-isomeren Cyclohexadienole 23a und 23b.*) Die spektroskopischen Daten erlauben zwar den Schluß, daß zwei isomere Cyclohexadienole vom Typ 23 im Verhältnis 1 : 2 vorliegen, jedoch keine eindeutige Zuordnung der beiden Diastereomeren 23a und 23b. Die chemischen Verschiebungen - selbst bei Anwendung von ASIS - Effekten (vgl. Tabelle 4) - geben keine Auskunft darüber, ob die Amino- und Ethergruppe in der Überschußkomponente 23a zueinander cis- oder trans-ständig orientiert sind. Bei Annahme einer nicht-ebenen Konformation des Cyclohexadienringes **) ist selbst eine Abschätzung an Molekülmodellen problematisch.

*) Da bei dieser Umsetzung die beiden anderen möglichen Reaktionsendprodukte 14 und 17 nicht beobachtet werden, können andere Cyclohexadienole als 23a,b nicht entstanden sein. Auch auf Grund der ¹H-NMR-Befunde liegt keine Cyclohexadienol-Vorstufe 17 im Reaktions-Gemisch vor: die Absorption für ein tert. Proton wird nicht beobachtet.

**) Zur Konformation von 3.6-Diphenyl-cyclohexa-1.4-dien, vgl. ⁶²⁾



Reaktionsschema 2

Tabelle 4: Chemische Verschiebungen von 23, δ [ppm];
TMS (int.) = 0

	<u>23a</u> <u>===</u>		<u>23b</u> <u>===</u>		<u>23a</u> <u>===</u>	<u>23b</u> <u>===</u>
	CDCl_3	C_6D_6	CDCl_3	C_6D_6	$\Delta \delta$	$\Delta \delta$
N-CH ₃	2.45	2.32	2.40	2.14	0.13	0.23
O-CH ₃	3.25	3.22	3.40	3.34	0.03	0.06
Vinyl-H	6.06	5.90	6.09	5.77	0.16	0.32
	6.31	6.01		5.95	0.30	0.14

Die OH-Gruppe ist für alle Verbindungen als ein breites Signal zu beobachten. Die chem. Verschiebung hängt von der Methanol-Konzentration ab.

Hiermit ist es erstmals gelungen, die zwitterionische Zwischenstufe bei der photochemisch induzierten Umlagerung von endo-Phenylbicyclen abzufangen. Ähnliche Abfangreaktionen mit Nucleophilen sind zwar mehrfach beschrieben worden,⁶¹⁾ jedoch war eine Addition von Aminen an derartige Zwitterionen - insbesondere in der Triaryl-Reihe - bisher unbekannt.

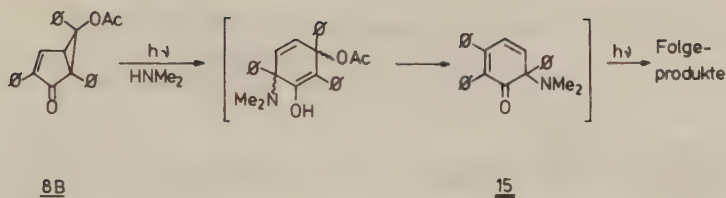
3.2. Synthesemöglichkeiten

Auch dieser völlig neue Syntheseweg läßt sich nicht zur Darstellung von linear konjugierten Chinaminen mit verringerter Elektronendichte am Stickstoffatom einsetzen. Wie bei allen anderen beschriebenen Methoden sind nur aliphatische Amine einsetzbar, und hier liefern nur die sekundären Amine die gewünschten Cyclohexadienone, während mit primären Aminen andere, bislang unaufgeklärte Reaktionsprodukte resultieren.^{*)} Trotzdem ist diese Methode mit der Bleitetraacetat-Oxidation zur Darstellung dieses Substitutionstyps konkurrenzfähig. Hier entsteht nämlich quantitativ nur ein Chinamin, während bei direkter Oxidation ein hoher präparativer Aufwand zur Reindarstellung erforderlich ist. Allerdings muß der exo-Methoxybicyclus 7B als Ausgangsprodukt eingesetzt werden, um isolierbare Chinamine zu erhalten.

Bei kurzzeitiger Belichtung des entsprechenden exo-Acetoxybicyclus' 8B in Gegenwart von Dimethylamin läßt sich nur das Photofolgeprodukt von 15 nachweisen.^{**)} Im Unterschied zu dem - aus dem Methoxybicyclus 7B gebildeten - Cyclohexadienol 23 enthält das aus 8B analog hervorgehende Primär-Produkt im Acetat-Rest eine wesentlich bessere Austritts-Gruppe als 23, sodaß sofort das Chinamin 15 entsteht, das seinerseits photolabil ist.

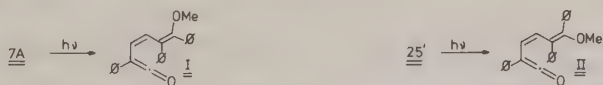
^{*)} Möglicherweise Folgeprodukte von Azepinonen.³¹⁾

^{**) vgl. Abschnitt 6.1.}

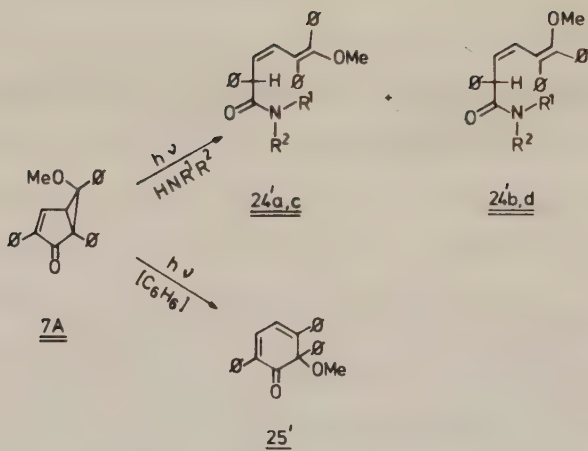


Der endo-Methoxy-bicyclus 7A liefert im Gegensatz zum exo - Isomeren 7B bei Belichtung in Gegenwart von Aminen Amide als Abfangprodukte eines intermediär durchlaufenen Ketens. (vgl. Schema 3) Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem eingangs (Abschnitt 1) beschriebenen Verhalten anderer triarylierter endo-Alkoxy- oder endo-Acetoxy-Bicyclen. Ohne Zusatz eines protischen Nucleophils entsteht aus 7A der o-Chinolether 25'.*) 13, 15)

*) Es ist gesichert, daß die Amide nicht auf dem Umweg über den o-Chinolether 25' als Folgeprodukte eines aus diesem erzeugten Ketens gebildet werden: Nach 4 Min. Belichtung von 7A in Gegenwart von t-Butylamin entstehen die Amide 24'c und 24'd im Verhältnis 1 : 9, während unter denselben Bedingungen aus 25' bevorzugt 24'c hervorgeht (24'c : 24'b = 7 : 3). Aus 7A resultiert also bevorzugt 3Z,5E-Dienylketen I, aus 25' überwiegend das 3Z,5Z-Diastereomere II.



Die Angaben über die Zusammensetzung der Isomeren-Gemische im Reaktionsschema 3 beziehen sich auf Langzeit-Belichtungen (120 Min.), bei denen Photoisomerisierungen primär gebildeter Amide (24'b, 24'd) erfolgen.



	R^1	R^2	[%]
<u>24'a</u> ¹⁴⁾	CH_3	CH_3	48
<u>24'b</u> ¹⁴⁾	CH_3	CH_3	52
<u>24'c</u>	H	$\text{t-C}_4\text{H}_9$	40
<u>24'd</u>	H	$\text{t-C}_4\text{H}_9$	60

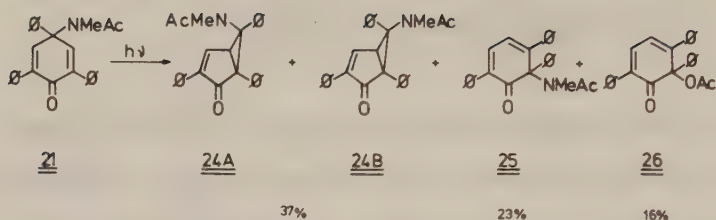
Reaktionsschema 3

Sollte die Synthese von entsprechenden endo-Amino-Bicyclen gelingen, so könnte sich auf diesem Weg eine weitere Darstellungsmethode für o-Chinamine anbieten.

4. 6-Amino-substituierte Bicyclo[3.1.0]hexenone

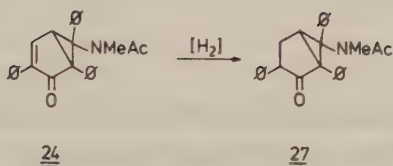
4.1. Photochemische Umlagerung von 4-(N-Acetyl-N-methyl-amino)- 2.4.6-triphenyl-cyclohexa-2.5-dien-1-on, 21

Die photochemisch induzierte Synthese eines isolierbaren 6-amino-substituierten Bicyclus' aus einem Chinamin sollte, ausgehend vom acetylierten Chinamin 21, am ehesten gelingen. Im erwarteten Bicyclus sollte nämlich die destabilisierende Wirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff auf die Dreiringbindungen am geringsten sein. Tatsächlich zeigen Vorversuche, bei denen die UV-Belichtung von 21 ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt wird, daß zumindest ein Bicyclohexenon entsteht. Dies wird besonders im ¹H-NMR-Spektrum durch ein mit J = 3 Hz aufgespaltenem Dublett im Bereich von 4,3 ppm angezeigt. Daneben entstehen aber noch weitere Produkte. Die präparative Belichtung des Chinamins 21 in Benzol ergibt das gleiche Produktgemisch. Die Trennung der einzelnen Substanzen erfolgt durch Kombination von Schichtchromatographie, fraktionierter Kristallisation und Mehrfachschicht - chromatographie. In Reaktionsschema 4 sind die Produkte und deren Ausbeute zusammengestellt. Zusätzlich werden 17% unumgesetztes Ausgangsprodukt isoliert. Die Produktverteilung ist mit Ausnahme des o-Chinolacetats 26 typisch für die Belichtungsergebnisse von vergleichbaren Verbindungen.^{16,59)}



Reaktionsschema 4

Damit ist es erstmals gelungen: a) 6-Amino-bicyclo[3.1.0]-hexenone 24A und 24B, und b) ein auf anderem Wege nicht synthetisierbares linear konjugiertes Chinamin 25 mit elektronenziehenden Substituenten am Stickstoff photochemisch darzustellen. Bislang konnte nur einer der beiden Bicyclen rein isoliert werden. Die Strukturen der Bicyclohexenone ergeben sich u.a. aus den charakteristischen Keto-Carbonylschwingungen bei 1700 cm^{-1} im IR-Spektrum. Eine Zuordnung der beiden Diastereomeren auf Grund der ^1H -NMR-Spektren zur 6-endo- oder 6-exo-Phenyl-Reihe ist hier allerdings problematisch.^{14, 59)} Nach Hydrierung des rein isolierten Bicyclohexenons 24 zum entsprechenden Bicyclohexanon 27 erhält man jedoch charakteristische Änderungen im ^1H -NMR-Spektrum.



Während die Methylsignale nur wenig verschoben werden und die aliphatischen Ringprotonen ein komplexes Aufspaltungsmuster ergeben, absorbieren zwei Phenylprotonen bei überraschend hohem Feld. (vgl. Tab. 5)

Tabelle 5: ^1H -NMR-Daten der 6-Amino-bicyclen in CDCl_3 ,
 δ [ppm]; TMS (int.) = 0

Proton	isoliertes -hexenon	Bicyclo - -hexanon -	anderes Bicyclo - -hexenon
CO-CH ₃	1.83	1.82	1.88
N-CH ₃	2.26	2.22	3.22
Ø-H	8.0-7.0	7.9-6.8 6.15-6.06	8.0-7.0

Diese charakteristische Hochfeld-Verschiebung wurde schon erfolgreich zur Isomeren-Zuordnung bei den Ether- und Acetat-Analogen der Bicyclo[3.1.0]hexanone angewandt.^{14-16,24,59,63)} Wie im folgenden Abschnitt dargelegt wird, ergibt sich aus dem hier für das

Hydrierungsprodukt 27 beobachteten NMR-Befund, daß dem rein isolierten 6-Amino-bicyclohexenon die Konfiguration 24B zu-
kommen muß.

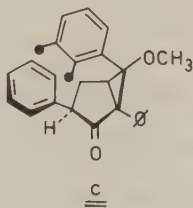
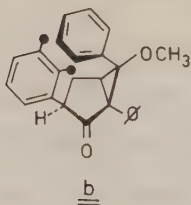
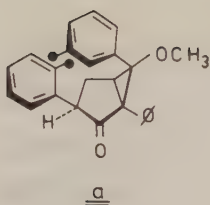
4.2. Strukturermittlung anhand charakteristischer Verschiebungen von Phenylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum hydrierter Bicyclo[3.1.0]hexenone

Die zwar erwähnte Hochfeldverschiebung wurde nur nach Hydrierung von endo-Phenyl-bicyclo[3.1.0]hexenonen beobachtet, nicht aber von entsprechenden exo-Phenyl-Verbindungen, deren eindeutige Konfigurations-Zuordnung z.T. durch Röntgenstruktur-Analysen ^{14, 15)} gesichert wurde. Der beobachtete Effekt könnte durch Annäherung der Phenylringe an C^3 und C^6 in den Hydrierungsprodukten hervorgerufen werden. Trifft diese Vermutung zu, so ist eine Zuordnung zur exo- oder endo-Reihe aller, wenigstens in 3- und 6-Stellung diphenylsubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexenone nach Hydrierung möglich, wobei die hochfeldverschobenen Phenylprotonen-Signale als Struktur-Sonde dienen können, unabhängig von Art und Raumerfüllung des anderen Substituenten an C^6 . Bei Annahme relativ fixierter Konformationen können z.B. für das Hydrierungsprodukt von 7B drei Möglichkeiten für das Zustandekommen der Hochfeldverschiebung für zwei Phenylprotonen diskutiert werden:

a Die beiden Protonen gehören zwei verschiedenen Phenylringen an.

b Beide Protonen entstammen dem Phenylring an C³.

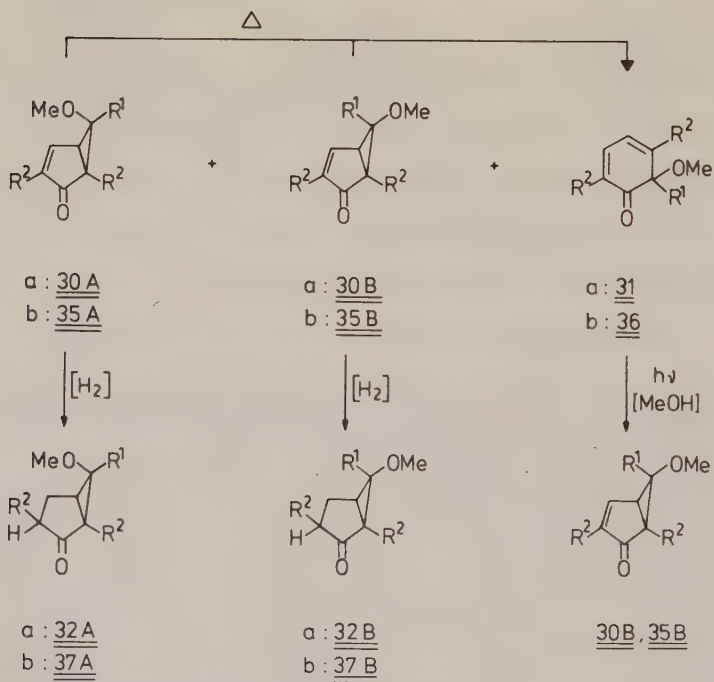
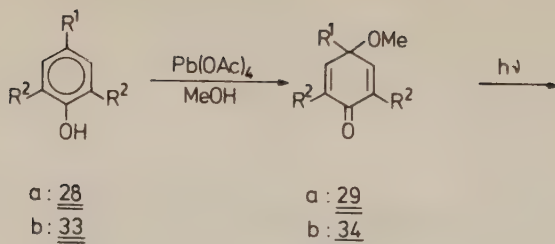
c Beide Protonen gehören zum Phenylkern an C⁶.



Deutert man jeweils einen der C⁶- oder C³-ständigen Phenyl-
ringe, so müssen sich diese drei Fälle unterscheiden lassen.

Die 7A und 7B entsprechenden deuterierten Bicyclen 30A und 30B,
bzw. 35A und 35B *), sind - wie aus Schema 5 ersichtlich - photo-
chemisch aus p-Chinolmethylethern zugänglich. Die 6-Methoxy-
Derivate wurden gewählt, weil hier anders als bei entsprechenden
Acetaten bei thermischen und photochemischen Prozessen keine
Wanderungen des sauerstoffhaltigen Restes auftreten ^{15,16,63)}

*) Aus präparativen Gründen ist die Synthese der 3,6-di(d₆-
phenyl)-substituierten Bicyclen 35A, B günstiger als
die Einführung nur eines deuterierten Phenylkerns in
Position 3.



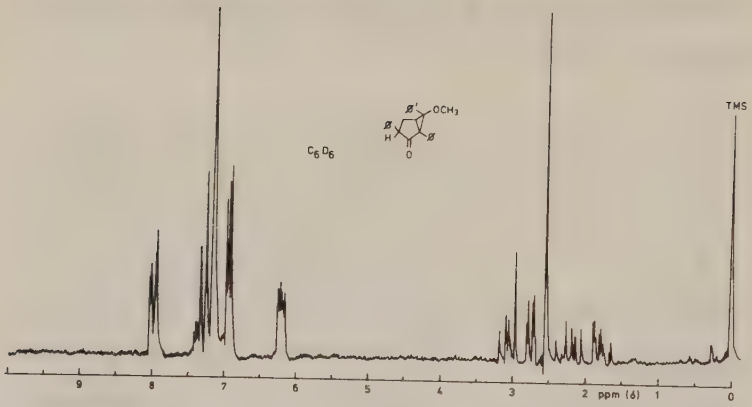
a : R¹ = C₆D₅ , R² = C₆H₅

b : R¹ = C₆H₅ , R² = C₆D₅

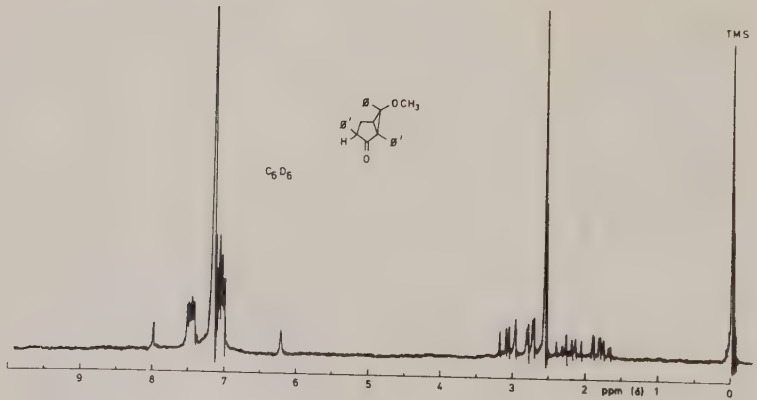
Reaktionsschema 5

und außerdem 6-exo-Methoxy-bicyclen aus den entsprechenden o-Chinoletthern 31 bzw. 36 photochemisch rein dargestellt werden können (vgl. Schema 5).⁶⁴⁾

Die als Ausgangsprodukte notwendigen p-Chinolether 29 und 34 lassen sich unter Verwendung der länger bekannten Phenole 28 und 33⁶⁵⁾ analog wie 2.4.6-Triphenyl-p-chinolmethylether⁵¹⁾ synthetisieren. Die Reindarstellung der exo-Methoxy-bicyclen 30B und 35B erfolgt z.T. über die Chinolether 31 und 36. Diese lassen sich einheitlich aus den entsprechenden endo-Methoxy-bicyclen (30A und 35A) durch lösungsmittelfreie Thermolyse darstellen.^{15,63,64,66)} Nach Hydrierung der Bicyclohexenone zu den Bicyclohexanonen 32 und 37 erhält man für die exo-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexanone folgende ¹H-NMR-Spektren.



^1H -NMR-Spektrum von Bicyclohexanon 32B



^1H -NMR-Spektrum von Bicyclohexanon 37B

Daraus geht hervor, daß im Falle von 32B beide Phenylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten sind, während sie bei entsprechender C^3 -Phenyl-Deuterierung (37B) verschwinden. Die Hochfeldverschiebung für zwei Phenylprotonen der endo-Phenyl-bicyclohexanone beruht demnach eindeutig auf Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen. Die Konformation b (Seite 27) beschreibt den Effekt am besten: beide Protonen gehören zum Phenylring an C^3 . Sie gelangen nach Hydrierung ^{*)} in den abschirmenden Bereich des Phenylringes an C^6 . Ähnliche und z.T. noch stärker ausgeprägte Hochfeldverschiebungen werden vor allem bei Cyclophanen ^{**)} beobachtet. ⁶⁷⁻⁶⁹⁾

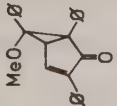
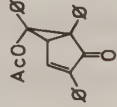
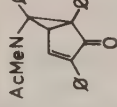
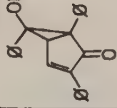
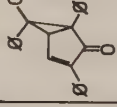
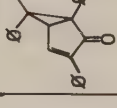
Die Struktur des isolierten Amino-bicyclus' kann somit zweifelsfrei dem endo-Phenyl-Diastereomeren 24B zugeordnet werden. In Tabelle 6 sind alle ^1H -NMR-Daten vergleichbarer Bicyclohexenone zusammengestellt. Zur Veranschaulichung der Problematik ^{***)} ist außer dem Lösungsmiteleinfluß auch die Differenz zwischen der jeweiligen endo- und exo-Verbindung angegeben. Auf Grund der ASIS-Effekte können keine eindeutigen Zuordnungen getroffen werden. Auffallend ist jedoch der geringe Einfluß auf das tertiäre Proton ($\Delta c = 0.03$) bei 24B, der sonst um ca. 0.25 ppm höher liegt.

*) Eine zum Dreiring anti-ständige Wasserstoffaddition ist aus sterischen Gründen anzunehmen.

**) Für andere Systeme vgl. z.B. ⁷⁰⁾

***) vgl. auch 14)

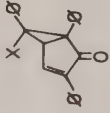
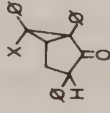
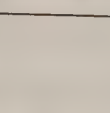
Tabelle 6: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Bicyclo[3.1.0]hexenonen; δ [ppm]TMS (int.) = 0

LM	Proton							$\delta_A - \delta_B$ (endo-exo)		
		7A ==	8A ==	24A ==	7B ==	8B ==	24B ==	7 =	8 =	24 =
CDCl ₃	a CO-CH ₃	-	1.90	1.88	-	1.62	1.83	-	0.28	0.05
	b X-CH ₃ *)	3.02	-	3.22	2.85	-	2.26	0.17	-	0.96
	c tert.-H	3.60	3.98	3.92	3.45	3.57	4.30	0.15	0.41	-0.38
	d Vinyl-H	7.75	7.64	8.03	7.42	- **)	7.68	0.33	-	0.35
C ₆ D ₆	a COCH ₃	-	1.43	1.39	-	1.14	1.38	-	0.29	0.01
	b X-CH ₃	2.79	-	2.74	2.61	-	1.77	0.18	-	0.97
	c tert.-H	3.22	3.65	3.64	3.17	3.30	4.22	0.05	0.35	-0.58
	d Vinyl-H	7.35	7.50	7.90	6.99	- **)	- **)	0.36	-	- **)
ASIS Effekt	Δ^a	-	0.47	0.49	-	0.48	0.45			
	Δ^b	0.23	-	0.48	0.24	-	0.49			
	Δ^c	0.38	0.33	0.28	0.28	0.27	0.03			
	Δ^d	0.40	0.14	0.13	0.43	-	-			
Lit.		15)	59)		15, 64)	59)				

*) X = N oder O **) unter Phenylprotonenmultiplett verdeckt

Bei den Verschiebungs-Differenzen zwischen endo- und exo-Bicyclen ist für 24 der geringe Unterschied in der Acetylgruppe auffallend, während die N-Methylgruppe um fast 1.0 ppm bei der endo-Phenyl-Gruppe nach höherem Feld verschoben ist. Völlig umgekehrten Einfluß findet man beim Cyclopropyl-proton c in 24. Die Daten für Vinylprotonen stimmen recht gut miteinander überein ($\delta_A - \delta_B \approx 0.35$), jedoch sind diese für einige Verbindungen nicht beobachtbar. Eine Hydrierung von 3.6-Diphenylcyclohexenonen ist also unbedingt zur Strukturermittlung erforderlich. Vergleicht man die Methylsignale der Bicyclohexenone mit denen entsprechender Bicyclohexanone (vgl. Tabelle 7), so ergibt sich hier gute Übereinstimmung mit anderen Bicyclen: ein geringer Einfluß auf die chemische Verschiebung der Methylgruppe nach Hydrierung zeigt eine endo-Phenyl-Gruppe an.⁷²⁾ Abweichungen sind jedoch bei den Methoxy-Verbindungen zu beobachten, sodaß hier die Gültigkeit dieser Regel eingeschränkt ist. Als sicherste Sonde zur Strukturermittlung von 3.6-Diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanonen erweist sich die Verschiebung von zwei Phenylprotonen nach hohem Feld.

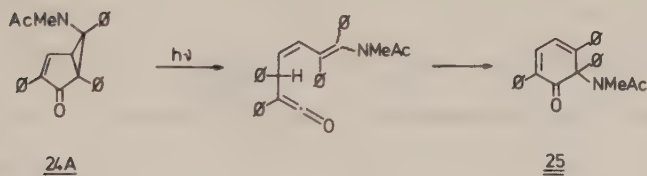
Tabelle 7: Chemische Verschiebungen in CDCl_3 δ [ppm] TMS (int.) = 0; Werte in () in C_6D_6

X									
	CH_3	CH_3	ΔCH_3	CH_3	CH_3	ΔCH_3	CH_3	ΔCH_3	Phenyl ^{*)} -H
¹⁵⁾ -O-CH ₃	3.02 (2.79)	3.22 (2.96)	-0.20 (-0.17)	2.85 (2.61)	2.69 (2.56)	0.16 (0.05)	6.25 (6.25)		
⁵⁹⁾ -OCO-CH ₃	1.90 (1.43)	1.56 (-)	0.34 (-)	1.62 (1.14)	1.52 (-)	0.10 (-)	6.10		
-NCO-CH ₃ CH ₃	1.88 (1.39)	-	-	1.77 (1.38)	1.83 (1.40)	-0.06 (-0.02)	6.11 (6.23)		
-NCOCH ₃ CH ₃	3.22 (2.74)	-	-	2.26 (1.83)	2.23 (1.78)	0.03 0.05			

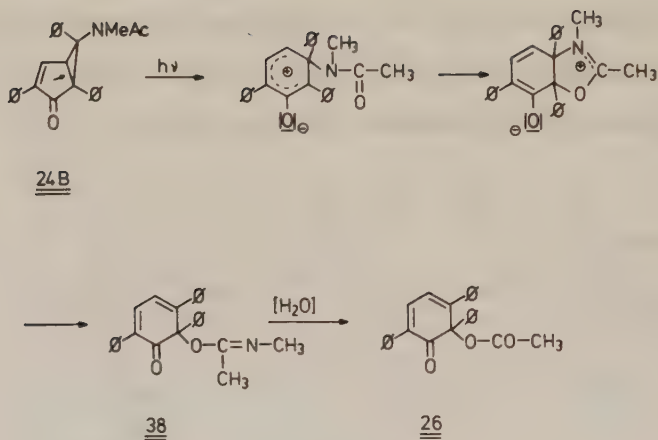
*) nur die zwei nach hohem Feld verschobenen Phenylprotonen sind angegeben.

4.3. Photochemisches Verhalten der Bicyclen 24A und 24B

Die Bildung von Chinamin 25 bei der Belichtung von 21 kann als photochemisches Folgeprodukt des exo-Phenyl-bicyclohexenons 24A über Ketenzwischenstufen ^{13,15)} erklärt werden. Dieses cyclisiert dann in einem thermischen Reaktionsschritt zu 25.



Für die Bildung des o-Chinolacetats 26 wird der Mechanismus in Schema 6 vorgeschlagen. Durch zentralen Bindungsbruch des Dreirings in 24B entsteht die für endo-Phenyl-bicyclohexenone typische zwitterionische Zwischenstufe, die in einer Allylumlagerung vermutlich zum Imidoester 38 abreagiert. Da die Belichtungsansätze chromatographisch getrennt werden, wird nicht 38 selbst, sondern nur dessen Hydrolyseprodukt, der bekannte Chinolester 26 ⁵⁹⁾ isoliert. Das Kontrolllexperiment - Belichtung von 24B und anschließende chromatographische Aufarbeitung - bestätigt die Herkunft von 26 aus 24B; Belichtungsansätze von 24B enthalten hingegen kein Chinamin-Derivat 25. Damit fügt sich die Photo-

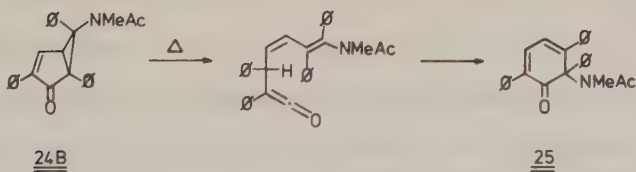


Reaktionsschema 6

chemie dieser exo- / endo-isomeren 6-amino-substituierten Bicyclohexenone gut in das Reaktionsschema ein, das bisher für 6-Alkoxy- und 6-Acetoxy-Verbindungen desselben Typs abgeleitet worden ist.¹³⁾

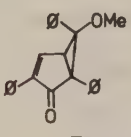
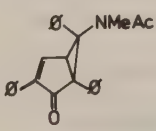
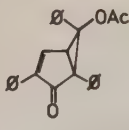
4.4. Thermische Umlagerung von Bicyclus 24B

Das thermische Verhalten des dargestellten 6-Amino-bicyclohexenons war von besonderem Interesse. Durch Ersatz des Sauerstoffs in den bislang bekannten arylierten 6-Alkoxy- und 6-Acetoxy-Bicyclo[3.1.0]hexenonen durch den Stickstoff sollten die Bindungen im Dreiring geschwächt werden und eine thermische Isomerisierung sollte leichter erfolgen. Erste qualitative Versuche zeigen, daß die Reaktion einheitlich zum o-Chinamin 25 verläuft. Dabei darf auch eine Ketenzwischenstufe angenommen werden.



Die Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit war durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Thermolyse möglich; vgl. Tab. 8. Ein Vergleich der für 24B erhaltenen Daten mit denen entsprechender sauerstoffanaloger Bicyclen zeigt, daß 24B relativ stabil ist. Die Carbonylgruppe am Stickstoff vermindert den + I- bzw. + M-Effekt beträchtlich. Dennoch fügt sich der Aminobicyclus gut in

Tabelle 8:

	$T [^{\circ}\text{C}]$	$k [\text{min}^{-1}]$	$\tau_{1/2} [\text{min}]$	Lit.
 <u>7B</u>	90 110 146 ^{*)}	$2.15 \cdot 10^{-3}$ $13.4 \cdot 10^{-3}$ $236 \cdot 10^{-3}$	323 51.6 2.9(176 sec.)	24)
 <u>24B</u>	146	$4.25 \cdot 10^{-3}$	163	
 <u>8B</u>	145	$0.62 \cdot 10^{-3}$	1120	16, 59)

die Reihe ein: bei vergleichbarer Temperatur reagiert 24B ca. 7 mal schneller zum Cyclohexadienon als der Acetoxycyclohexadienon 8B. Der Methoxycyclohexadienon 7B lagert sich bei 146°C ^{*)} 54 mal rascher als der Aminocyclohexadienon 24B um. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß

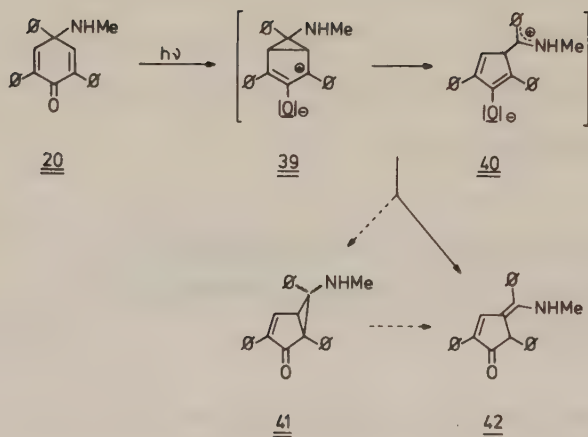
^{*)} extrapoliert nach ²⁴⁾

der Aminobicyclus 24B relativ zum entsprechenden Acetat 8B destabilisiert, relativ zum sonst gleichartig substituierten Methylether 7B jedoch stabilisiert ist. Daher soll untersucht werden, ob 4-N-Methylamino- und 4-N,N-Dimethylamino-p-chinamine 20 bzw. 16 Vorstufen für Bicyclohexenone darstellen, die auch relativ zu 7B destabilisiert sind.

5. Photochemische Umlagerung von 4-(N-Methyl-amino)- und 4-(N,N-Dimethyl-amino)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa-2.5-dien-1-on 20 und 16

Bei Belichtung der beiden Chinamine 20 und 16 waren instabilere Bicyclen als 24 zu erwarten. Deshalb wurden die Belichtungsansätze ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. In keinem Fall ist jedoch die Bildung eines Bicyclohexenons bei Raumtemperatur zu beobachten. Das Monomethylchinamin 20 liefert quantitativ das Alkylidencyclopentenon 42, vgl. Schema 7. Die Photo-Isomerisierung von 20 erfolgt - verglichen mit anderen gekreuzt konjugierten Cyclohexadienonen (insbesondere Chinaminen) - erstaunlich rasch. Beim Übergang von 20 in 42 ist in Analogie zum Zimmerman-Typ-A-Mechanismus ¹⁻³⁾ die Annahme einer dipolaren Zwischenstufe 39 sinnvoll. Ob die Reaktion von 39 über ein weiteres Zwitterion 40 ^{*)} zu 42 verläuft oder ob erst der Amino-

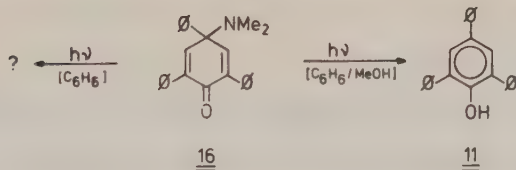
*) Die günstige Delokalisierung der positiven Ladung in 40 spricht zumindest nicht gegen einen Reaktionsweg $39 \rightarrow 40 \rightarrow 42$; vgl. dazu ²⁴⁾



Reaktionsschema 7

bicyclus 41 (aus 39 oder 40) gebildet wird, konnte allerdings nicht entschieden werden. Für die Struktur des Alkylidencyclopentenons 42 spricht die IR-Absorption der Carbonylgruppe bei 1670 cm^{-1} , die mit anderen Cyclopentenonen gut übereinstimmt.^{20a, 72)} Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden außer den Phenylprotonen zwei Singulett bei 7.90 ppm (Vinylproton) und bei 4.20 ppm (Benzylproton) beobachtet. Das Signal für die Methylgruppe spaltet infolge Kopplung mit dem N-H-Proton zu einem Dublett bei 2.43 ppm ($J = 6\text{ Hz}$) auf, während das Aminproton

selbst nur als breites Signal um 4.1 ppm erscheint. Dieses verschwindet (durch Austausch) mit Deuteriumoxid, wobei gleichzeitig die Kopplung mit der Methylgruppe entfällt. Die Stereochemie an der exocyclischen Doppelbindung ergibt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum auf Grund der Lage der Methylprotonen bei relativ hohem Feld.^{*)} Die Belichtung von Dimethylchinamin 16 in Benzol verläuft äußerst langsam und ergibt ein komplexes Substanzgemisch. Dabei wird kein Produkt bevorzugt gebildet. Führt man dagegen die Belichtung in Gegenwart von größeren Mengen Methanol durch, so läßt sich 42% Triphenylphenol 11 isolieren.

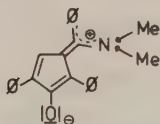


Die hierbei beobachtbare Photoreduktion ist jedoch nicht ungewöhnlich.⁷³⁾

Vergleicht man die Reaktionsergebnisse der photochemisch induzierten Umwandlung der beiden Chinamine 16 und 20, so ist es erstaunlich, daß die geringfügige Abwandlung am Stickstoffatom so große Unterschiede im Reaktionsverhalten hervorruft. Sterische

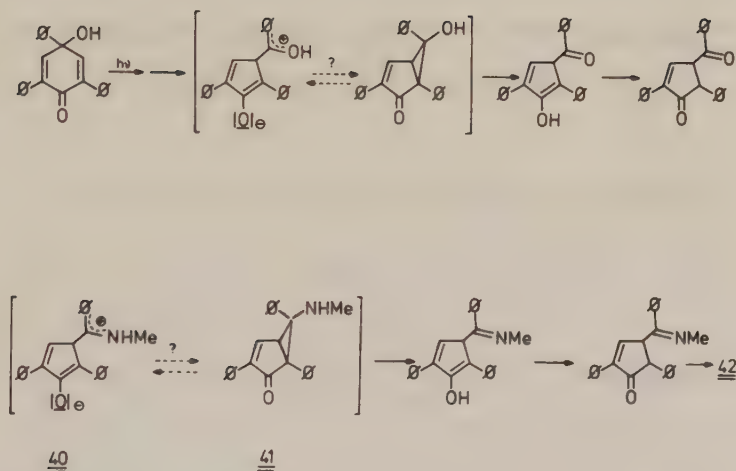
*) vgl. Kap. 6.3.

Gründe können dafür kaum verantwortlich sein. Es ist jedoch denkbar, daß, ausgehend vom Dimethylamino-Derivat, die zwitterionische Spezies stärker als 40 stabilisiert wird und dann andere Folgereaktionen ablaufen können.*)



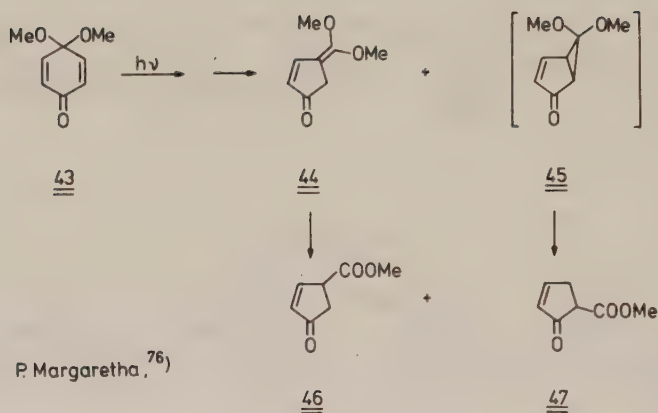
Ein weiterer Grund für das unterschiedliche Verhalten von 16 und 20 könnte darin liegen, daß aus 20 resultierende Primärprodukte (Zwitterion 40 oder Bicyclus 41) über ein acides Proton am Stickstoff verfügen, sodaß durch Umprotonierung (über ein Ketimin) das Endprodukt 42 erreichbar ist. Das photochemische Verhalten von 20 ist damit in Analogie zum Belichtungsergebnis von 2.4.6-Triphenyl-p-chinol ^{74,75)} diskutierbar (Schema 8). Ein entsprechend saures Proton wie in 40 (bzw. in dem Bicyclus 41) fehlt bei dem 16 entstammenden Zwitterion, sodaß hier andere Ausweichreaktionen denkbar sind.

*) Z.B. könnte die zur Bildung von stabilen Produkten (wie 42) notwendige [1.5]-sigmatrope Wasserstoffverschiebung, ausgehend von diesem Zwitterion, mehrfach erfolgen, sodaß eine Vielzahl von Produkten resultieren kann.



Reaktionsschema 8

Alkylidencyclopentenone wie 42 wurden auch bei der photochemischen Umlagerung von 4.4-Dimethoxy-cyclohexa-2.5-dien-1-on 43 beobachtet.⁷⁶⁾ Dabei konnte das Ketenacetal 44 nur spektroskopisch beobachtet werden, während der Bicyclus 45 als Zwischenstufe zur Bildung von 47 angenommen wurde. Die beiden Ester 46 und 47 stellen zusammen nur 10% des Belichtungsgemisches dar, während der Rest infolge der hohen Reaktivität von 44 als polymeres Material anfällt. P. Margaretha hält auf Grund von Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung die Bildung von



44 über den Bicyclus für unwahrscheinlich. Derartig elektro-
 nenreiche Dreiringe scheinen in der Tat nicht existenzfähig
 zu sein. Auch R.W. Hoffmann und W. Lilienblum⁷⁷⁾ konnten
 bei der Addition von Dimethoxycarben an Tetracyclon die
 Bildung eines 6,6-Dimethoxy-bicyclo[3.1.0]hexenons nicht be-
 obachten. Auf Grund der hier erhaltenen Ergebnisse ist für
 die Reihe der gekreuzt konjugierten Chinamine in Abhängigkeit
 von der Substitution am Stickstoff eine Grenze der Bicycli-
 sierung zu ziehen: sie liegt zwischen dem leicht bicyclisie-
 renden N-Acetyl-N-methyl-Derivat 21 und dem Monomethyl-chinamin
20, das keine Bicyclisierung mehr erleidet. Wegen des relativ

großen Unterschieds der Elektronendichte am Stickstoff *) zwischen der N-Acetyl- und N-Methyl-Verbindung ist gewiß eine engere Eingrenzung möglich, wenn weitere unterschiedlich substituierte Chinamine zugänglich werden sollten.

6. Belichtungsergebnisse der linear konjugierten Chinamine

Die UV-Belichtung von 2.4-Cyclohexadienonen führt über eine cyclo / seco Isomerisierung zu Dienylketenen.⁶⁻⁸⁾ Diese reagieren unter bestimmten Reaktionsbedingungen und bei geeignetem Substitutionsmuster thermisch unter $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloaddition zu Bicyclen ab. Typisch für diesen Reaktionsverlauf ist die elektronische Anregung im $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Bei $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung entstehen aus bestimmten Cyclohexadienonen^{19,78)} über $[\pi 2 + \sigma 2]$ -Cycloaddition^{6)**)} die gleichen Bicyclen. Entscheidender Unterschied der beiden Anregungen ist, daß beim $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang keine Ketenzwischenstufe durchlaufen wird.

Bei den entsprechenden Sauerstoffanaloga der hier untersuchten

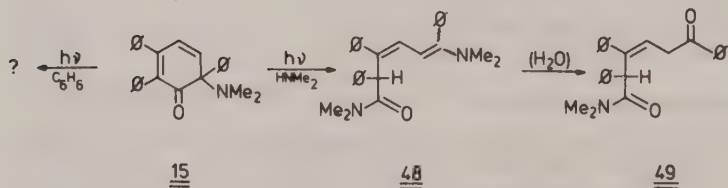
*) Daß die Elektronendichte C^6 -ständiger Substituenten im Bicyclus nicht allein verantwortlich für die Bicyclen-Stabilität ist, zeigt sich z.B. darin, daß 2.4.6-Triphenyl-p-chinoether glatt entsprechende Bicyclen liefern, während aus 2.4.6-Triphenyl-p-chinol nur ein Benzoyl-cyclopentenon-Derivat resultiert (vgl.S.42). Offenbar dürfen C^6 -ständige Substituenten im Bicyclus keine aciden Protonen enthalten, wenn der Bicyclus isolierbar sein soll.

**) über andere Interpretation vgl. 79-81)

Chinamine konnten immer Ketene nachgewiesen werden;^{10, 13, 16, 24, 63)}
 eine Direkt-Umwandlung von Cyclohexadienon zum Bicyclus spielt
 höchstens eine untergeordnete Rolle. *) Da im Vergleich zu
 Sauerstoffanaloga keine nennenswerten Verschiebungen der Ab-
 sorptionsmaxima in den UV-Spektren der Chinamine zu beobachten
 sind (vgl. Tabelle 3, Seite 14), sollte auch hier die direkte
 Bicyclisierung unwahrscheinlich sein.

6.1. 6-(N,N-Dimethyl-amino)-2,3,6-triphenyl-cyclohexa-
2,4-dien-1-on 15

Die Belichtung von 15 führt je nach Reaktionsbedingungen zu
 komplexen, unaufgeklärten Substanzgemischen oder zu Ketenabfang-
 produkten. Eine Bicyclisierung ist bei spektroskopischer Verfol-
 gung der Photo-Reaktion nicht zu beobachten.

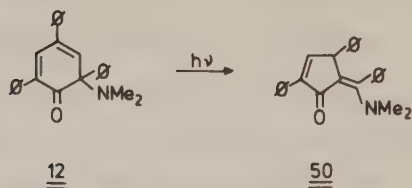


*) Wenn sie überhaupt durchlaufen wird.

Die Tieftemperaturbelichtung von 15 in einem Methyltetrahydrofuran-Glas bei -196°C läßt weder das Keten 48 noch einen Bicyclus erkennen. Im IR-Spektrum ist lediglich eine bathochrome Verschiebung der Carbonyl-Absorption um 20 cm^{-1} zu beobachten. Das Ketoamid 49 fällt in hoher Ausbeute nach chromatographischer Reinigung des Belichtungsansatzes an. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man zwei Methylsignale bei 3.00 ppm und 2.94 ppm. Das Resonanzsignal für das Benzylproton ist infolge der Allylkopplung verbreitert und liegt bei 4.83 ppm. Ein Triplett bei 5.76 ppm (ebenfalls verbreitert, Vinylproton) und ein Dublett bei 4.63 ppm ($J = 6.8\text{ Hz}$) stützen die angegebene Struktur 49 ebenso wie das IR-Spektrum: es werden zwei Carbonylbanden bei 1640 cm^{-1} (Amid) und 1685 cm^{-1} (Keton) beobachtet.

6.2. 6-(N,N-Dimethyl-amino)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa-
2.4-dien-1-on 12

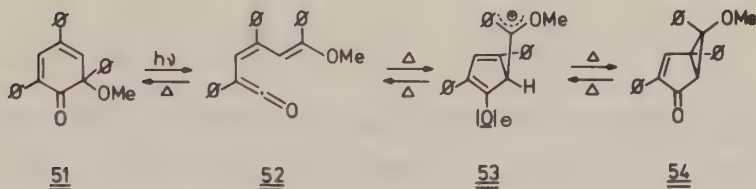
Die Belichtung des Chinamins 12 führt in unpolaren Lösungsmitteln (wie Benzol) und bei Zusatz von Nucleophilen stets zu gleichartigen Reaktionsprodukten, von denen das Alkylidencyclopentenon 50 (25%) rein isolierbar war.*)



Das Methylsignal bei $\delta = 3,08$ ppm sowie ein Dublett für das Benzylproton bei 4,38 ppm ($J = 3$ Hz) sprechen für die Struktur 50. Die Tieftemperaturbelichtung läßt weder Keten noch Bicyclus erkennen. Dieses Ergebnis spricht für eine Besonderheit im photochemischen Verhalten von 12, was auch auf Grund

*) Einem weiteren (zu 41%) anfallenden gelben kristallinen Produkt konnte keine mit allen analytischen Daten übereinstimmende Struktur zugeordnet werden. Jedoch spricht das chemische Verhalten dieser Verbindung für ein Dimerisierungs-Produkt.

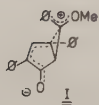
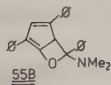
der Untersuchungen von D. Lemmer zu erwarten war.²⁴⁾ Bei der photochemischen Umlagerung des methoxy-analogen Cyclohexadienons 51 konnte eine stufenweise Bicyclisierung zu 54 beobachtet werden. Der entstandene Bicyclus isomerisiert außerordentlich leicht zum Zwitterion 53.^{*)}



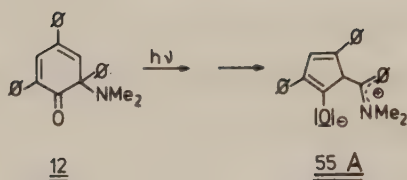
Als Grund für eine derartig leichte Bindungsspaltung wurde die relativ hohe Stabilität von 53 angenommen, die auf Delokalisierung der negativen und positiven Ladung beruht.²⁴⁾ Ein Zwitterion dieses Typs^{**)} sollte noch stärker stabilisiert werden, wenn die Methoxy- durch die Aminogruppe ersetzt wird.

*) Über die Existenz von Zwitterionen bei der thermischen Cyclopropanringöffnung vgl. ⁸²⁾.

**)

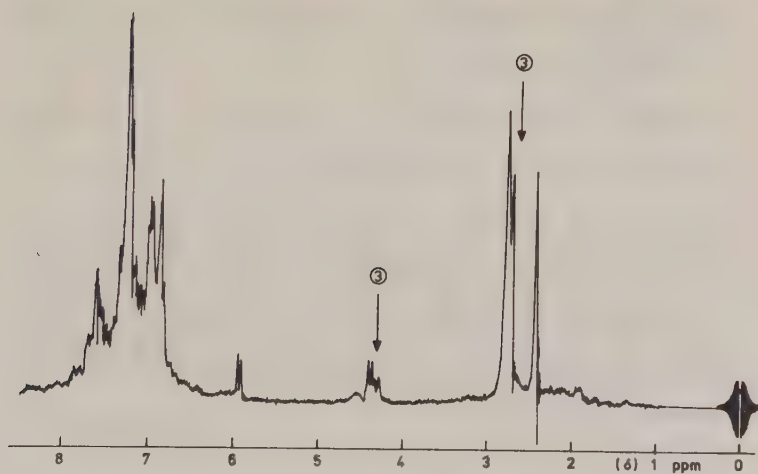
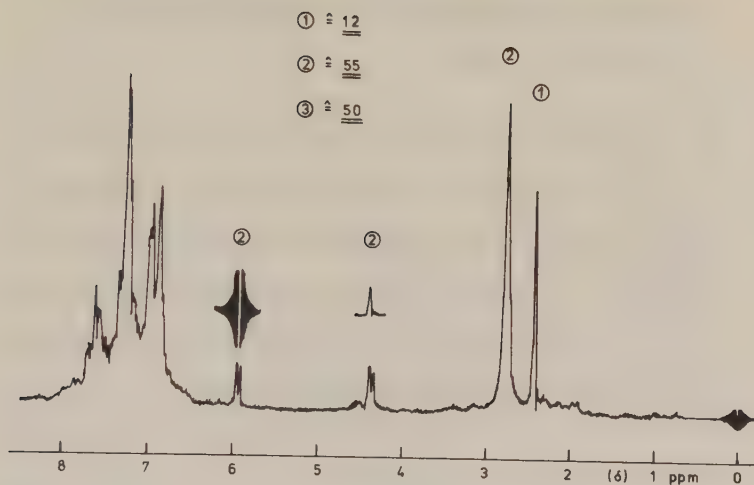


Die Annahme eines Zwitterions in der offenen Form 55A ist wahrscheinlicher als eine Formulierung als Oxetan 55B. Monocyclische Alkyliden-oxetane dieses Typs zeigen normalerweise IR-Absorptionen bei 1735 cm^{-1} ; ⁸⁴⁾ eine eindeutige Entscheidung zugunsten von 55A war jedoch nicht zu treffen. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß selbst das chemisch gut belegte Zwitterion 53 als eine orientierte Spezies I ²⁴⁾ formuliert werden muß, vgl. ⁸³⁾



Die spektroskopische Verfolgung der Belichtung von 12 zeigt zunächst die Bildung einer instabilen Zwischenstufe (2), die sich beim Stehenlassen auch bei tiefen Temperaturen in das Endprodukt (3) umlagert (vgl. NMR-Spektren).

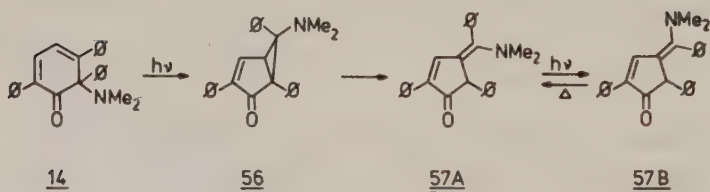
Im IR-Spektrum verschwindet bei Belichtung (Raumtemp., Benzol) die Carbonylabsorption um 1675 cm^{-1} ($=$ 12), und es bildet sich eine neue Bande bei 1660 cm^{-1} aus. Additionen an die reaktive Zwischenstufe blieben mit Ausnahme von Acetylendicarbonester erfolglos. Jedoch werden dabei mehrere teilweise recht instabile Verbindungen gebildet, deren Strukturen bisher nicht geklärt werden konnten. Zumindest handelt es sich weder um Dien-Addukte von 12, noch um einfache Additionsprodukte des Dipolarophils an 1,4-Dipole vom Typ 55.



^1H -NMR-Spektren bei Belichtung von Chinamin 12 (in C_6D_6)
 oben: nach 60 Min. Belichtung (Zuordnung von 55 unsicher)
 unten: beim Stehenlassen bei -18°C nach 8 Stdn.

6.3. 6-(N,N-Dimethyl-amino)-2.5.6-triphenyl-cyclohexa-
2.4-dien-1-on 14

Bei der photochemischen Umlagerung von 14 konnte wiederum keine Ketenzwischenstufe nachgewiesen werden. Versuche, in Gegenwart von protischen Nucleophilen bei Raumtemperatur Abfangprodukte zu erhalten, lieferten dasselbe Reaktionsergebnis wie ohne Nucleophil-Zusatz; als einziges Reaktionsprodukt wird das Alkylidencyclopentenon 57A isoliert.

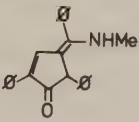
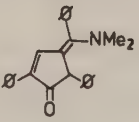
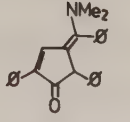
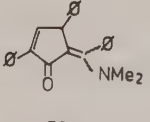


Die Bildung von 57A fordert, daß ein Bicyclus 56 bei der Isomerisierung von 14 zu 57A durchlaufen wird. In einer MTHF-Matrix läßt sich dieser allerdings auch bei -196°C nicht IR-spektroskopisch nachweisen. ^{*)}

*) Die Verschiebung der Carbonylbande von 1652 cm^{-1} nach 1640 cm^{-1} zeigt jedoch eine photochemische Reaktion an.

Das Alkylidencyclopentenon 57A isomerisiert im Gegensatz zum entsprechenden Monomethyl-Derivat 42 an der exocyclischen Doppelbindung zu 57B. Diese cis-trans-Isomerisierung ist bemerkenswerterweise bei Raumtemperatur reversibel, so daß 57B nicht isoliert werden kann und 57A stets mit geringen Mengen 57B anfällt. In Tabelle 9 sind die ^1H -NMR-Daten der dargestellten Alkylidencyclopentenone zusammengestellt, in Tabelle 10 die entsprechenden IR- und UV-Daten dieser Verbindungen und einiger Vergleichsverbindungen. Auf Grund der Hochfeldverschiebung der Methylprotonen von 57A im Vergleich zu 57B lassen sich die Strukturen der beiden Diastereomeren zuordnen. Die Methylgruppen in 57A liegen im abschirmenden Bereich des Phenylrings an C^5 . Eine gleichartige abschirmende Wechselwirkung tritt in 57B zwischen den C^5 -ständigen Benzylprotonen und dem Phenylring an der exocyclischen Doppelbindung auf. Damit kann auch die Struktur 42 eindeutig zugeordnet werden, während es bei 50 auf Grund der Anisotropie der Carbonylgruppe problematisch ist, die Konfiguration aus der chemischen Verschiebung des C^4 -Benzylprotons zu erschließen.

Tabelle 9: ^1H -NMR-Daten der Cyclopentenone δ [ppm] in CDCl_3 , TMS (int.) = 0; Werte in () in C_6D_6

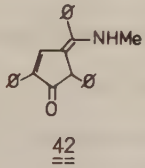
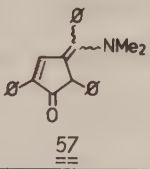
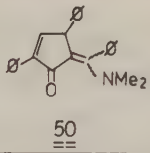
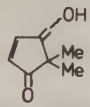
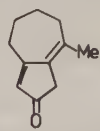
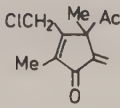
	Methyl-H	Benzyl-H ^{*)}	Vinyl-H ^{*)}
 <u>42</u>	2.43	4.20	7.90
 <u>57A</u>	2.67 (2.17)	4.45 (4.30)	7.73 (7.80)
 <u>57B</u>	3.00 (2.42)	**) (4.03)	**)
 <u>50</u>	3.08 (2.81)	4.38 (4.28)	***)

^{*)} Kopplungen sind nur bei 50 aufzulösen ($J = 3 \text{ Hz}$).

^{**)} Wegen zu geringer Intensität nicht beobachtbar.

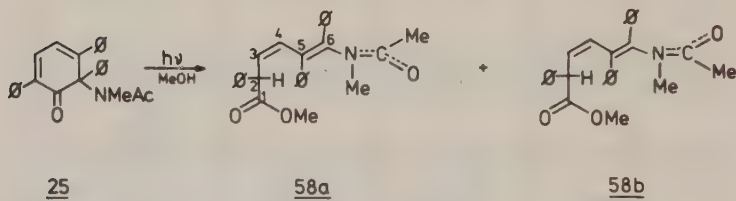
^{***)} Verdeckt unter Phenylprotonenmultiplett.

Tabelle 10: IR- und UV-Daten von Cyclopentenonen

	ν_{CO} [cm^{-1}]	λ_{max} [nm]	$\log \epsilon$	Lit.
 42	1670 sh (Film)	437 303 (EtOH)	4.43 4.12	
 57	1680 (Film)	441 292 (EtOH)	4.26 3.97	
 50	1650 sh (Film)	380 (EtOH)	4.01	
	1680 sh (KBr)	321 (EtOH)	4.18	75)
	1669 (CCl ₄)	300 (EtOH)	4.04	20a)
	1652 (1707) (CCl ₄)	253	4.05	74)

6.4. 6-(N-Acetyl-N-methyl-amino)-2.5.6-triphenyl-cyclohexa-2.4-dien-1-on 25

Aus 25 sollte bei Belichtung nach dem Schema photochemisch induzierter Umlagerungen ähnlicher 2.4-Cyclohexadienone der schon bekannte Bicyclus 24B hervorgehen. Diese Erwartung trifft jedoch nicht zu: Auch nach 60 Minuten Belichtungsdauer ist in Benzol kein Umsatz von 25 ¹H-NMR-spektroskopisch festzustellen. Belichtung von 25 in Gegenwart von Methanol führt jedoch in wenigen Minuten zu dem Methylester ^{*)} 58.



Bei photochemisch induzierter cyclo/seco-Isomerisierung analoger 2.5.6-Triphenyl-cyclohexa-2.4-dienone werden bevorzugt Dienylketene mit einer trans-Diphenyl-Gruppierung an der C⁵-C⁶-Doppelbindung gebildet.⁵⁹⁾ Die gleiche Struktur darf hier auch erwartet werden, jedoch werden für alle Methylsignale 2 Resonanz-

*) In Gegenwart von Dimethylamin können auch die entsprechenden Amide beobachtet werden.

frequenzen gleicher Intensität im ^1H -NMR beobachtet. Infolge eingeschränkter Drehbarkeit der N-C-Amidbindung wirkt sich die Anisotropie dieser C=O-Gruppe sogar auf die chemische Verschiebung der Ester-Methylgruppe aus ($\Delta\delta = 0.04$ ppm). Eine ähnlich geringe Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta = 0.03$ ppm) wird für die N-Methylgruppe beobachtet, während die Carbonyl- CH_3 -Gruppe mit $\Delta\delta = 0.07$ ppm den größten Effekt aufweist.^{*)} Für das Benzylproton und die Vinylprotonen wird nur ein ABX-System beobachtet. Diese Ergebnisse sprechen für die beiden wiedergegebenen Rotameren 58a und 58b.

Die abgefangene Ketenzwischenstufe kann auch direkt IR-spektroskopisch bei -196°C nachgewiesen werden. Nach 50 Minuten Belichtung in glasartig erstarrtem Methyltetrahydrofuran wird eine IR-Absorption bei 2100 cm^{-1} beobachtet, die sich mit zunehmender Belichtungsdauer noch verstärkt und beim Auftauen der Matrix verschwindet. In diesem Bereich liegt die typische Ketenbande für arylisierte Dienylketene.^{24,59)}

*) Koaleszenz dieser Signale bei Erwärmen der Substanzprobe auf 102°C beweist, daß Diastereomerie an der Amid-Gruppierung und nicht an der C^5 - C^6 -Doppelbindung vorliegt.

6.5. Ergebnisse photochemisch induzierter Umlagerungen von o-Chinaminen

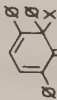
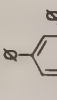
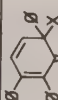
Die Unterschiede im photochemischen Verhalten der 6-amino-substituierten 2.4-Cyclohexadienone werfen die Frage auf, ob bei Belichtung von o-Chinaminen allgemein Ketenzwischenstufen durchlaufen werden - und wenn ja, worauf dann die verschiedenartigen Reaktionsergebnisse zurückzuführen sind.

Da eines der erwarteten Ketene direkt beobachtet wurde und zusätzlich ein anderes abgefangen werden konnte, ist auch bei den übrigen beiden Chinaminen im photochemischen Primärschritt ($n \rightarrow \pi^*$ Anregung) die Bildung von Ketenen wahrscheinlich. Diese enthalten allerdings ein elektrophiles und ein nucleophiles Reaktionszentrum in demselben Molekül in für Wechselwirkungen günstigen Positionen, sodaß sich an die Keten-Bildung rasche Folgereaktionen anschließen können.

Vergleicht man die photochemischen Reaktionsergebnisse der bisher untersuchten arylierten Cyclohexa-2.4-dienone, so lassen sich zwei Gruppen unterscheiden:

- (1) Dienone, die bei Belichtung im inerten Medium bicyclisieren,
- (2) Dienone, die zu keiner Bicyclisierung fähig sind;
vgl. Tabelle 11.

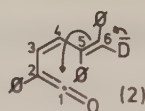
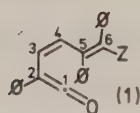
Tabelle 11: Reaktionsergebnisse bei Belichtung arylierter 2,4-Cyclohexadienone

Dienon-Typ	X	Keten-Nachweis (bei 77° K)	Amid (mit HNMe ₂)	Ester (mit MeOH)	Bicyclus (in C ₆ D ₆)	Ausweichreaktionen
 I	OAc <u>26</u>	+	+	+	—	59)
	NMeAc <u>25</u>	+	+	+	—	—
	OR <u>59</u> ^{*)}	+	+	—	+	15, 16)
	NMe ₂ <u>14</u>	—	—	—	(+)	 <u>57</u> (in C ₆ D ₆)
 II	OAc <u>60</u>	+	+	—	+	7)
	OMe <u>51</u>	+	+	—	+	24)
	NMe ₂ <u>12</u>	—	—	—	(—)	 <u>50</u> (in C ₆ D ₆ od. MeOH)
 III	OAc <u>61</u>	+	+	+	+	59)
	NMe ₂ <u>15</u>	—	+	—	(—)	• •)

*) 59 a) R = CH₃, b) R = C₂H₅ c) R = i-C₃H₇

**) unaufgeklärtes Substanzgemisch

Für Dienone der Substitutionstypen I und II (Tabl. 11) läßt sich eine einfache Regel formulieren, die sich auf die Reaktionsfähigkeit der intermediär durchlaufenen Dienylketene stützt: "Leicht bicyclisierende Dienylketene können nur mit starken Nucleophilen (Aminen), nicht aber mit dem schwächer nucleophilen Methanol als Hexadiensäure-Derivate abgefangen werden." Bei den vom Dienon-Typ I abgeleiteten Dienylketenen wird der elektronische Einfluß C^6 -ständiger Substituenten besonders deutlich:



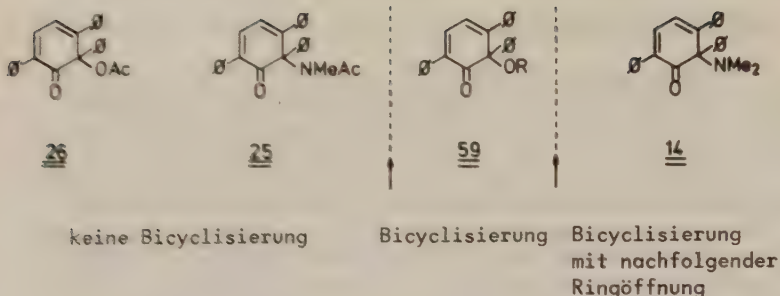
Acetoxy- und acetaminosubstituierte Dienylketene besitzen an C^6 Substituenten Z, die kaum elektronendonatorisch wirken; in derartigen Dienylketenen (1) erfolgt keine für die Bicyclisierung notwendige Wechselwirkung zwischen C^5 des 2π-Teils und C^1 des 4π-Teils des Hexatrienons. Daher läuft im inerten Medium die konkurrierende intramolekulare $C^6 - C^1$ - Wechselwirkung (Rückreaktion zum Dienon) bevorzugt ab, während in Ge-

genwart von Methanol die intermolekulare Konkurrenz-Reaktion Hexadiensäureester liefert.

Bei C⁶-Substitution des Dienylketens durch elektronendonatorische Gruppen D wie in (2) wird die intramolekulare C⁵ - C¹ - Wechselwirkung stärker; sämtliche o-Chinoether des Dienon-Typs I liefern glatt die entsprechenden Bicyclen. Der intra-molekulare "nucleophile Angriff an C¹" erfolgt offenbar rascher als die intermolekulare Annäherung des mäßigen Nucleophils Methanol. Erst das stärkere Nucleophil Amin vermag das Dienylketen abzufangen. Bei einem vom Chinamin 14 abgeleiteten Dienylketen (2,D = NMe₂) ist die intramolekulare C¹ - C⁵ - Wechselwirkung so stark, daß selbst mit Aminen keine Abfangprodukte mehr zu erhalten sind. Allerdings war bei 14 auch die Dienyl-Keten-Zwischenstufe nicht mehr nachweisbar (Tab.11); das Endprodukt 57 ist jedoch nur über eine intermediäre Bildung eines Bicyclus' interpretierbar, der durch die Dimethylamino-gruppe destabilisiert wird und zu 57 öffnet.

Bei 2.5.6-Triphenyl-2.4-cyclohexadienonen (Dienon-Typ I) sind demnach Bicyclen präparativ nur aus dem Chinoether (59) zugänglich; dabei liegen nach zwei Richtungen Grenzen vor: einerseits zu den elektronenärmeren Acetyl-Verbindungen 25, 26,

Dienon-Typ I



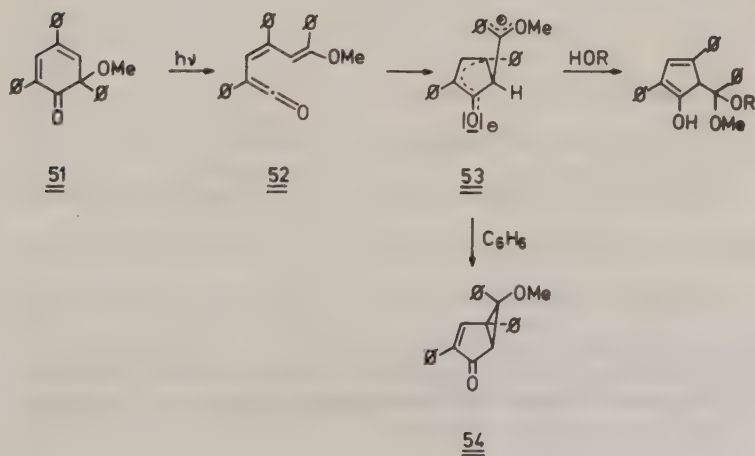
die zu keiner Bicyclisierung fähig sind, andererseits zum elektronenreichen Chinamin 14, das grundsätzlich zwar bicyclisiert, jedoch nur ein instabiles bicyclisches Derivat zu liefern vermag. Eine feinere Abgrenzung durch stärkere Variation der Elektronendichte im Chinamin war bislang nicht möglich.

Für diesen Substitutionstyp kann die thermisch erlaubte $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition zu den Bicyclen formal als Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf angesehen werden. Eine Steigerung der Elektronendichte im 2π -Teil führt zu einer stärkeren $\text{Homo}_{\text{Dienophil}}\text{-Lumo}_{\text{Dien}}$ -Wechselwirkung und damit zu einer schnelleren Bicyclisierung. ⁸⁵⁻⁸⁷⁾ In den hochsubstituierten 2π -Komponenten wird dadurch erst eine Bicyclisierung ermöglicht.

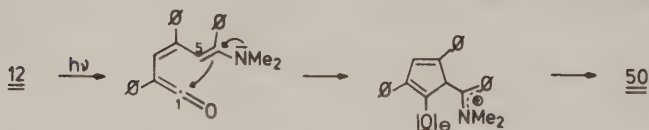
Allerdings kann diese Auffassung der Bicyclisierung als synchrone

Cycloaddition keineswegs in allen Fällen zutreffen. Besonders deutlich wird dies bei den aus 2.4.6-Triphenyl-cyclohexadienonen (Dienon Typ II, Tab. 11) erhaltenen Reaktionsergebnissen:

Hier liefert bereits das o-Chinolacetat 60 ein Keten, dessen Bicyclisierung nicht mit Methanol, sondern nur mit Amin zu unterdrücken ist. Mit der noch stärkeren C^1-C^5 -Wechselwirkung in dem 51 entstammenden Keten 52, das an C^6 mit der elektronendonatorischen Methoxygruppe substituiert ist, vermag ebenfalls nur Amin, nicht aber ein Alkohol zu konkurrieren. Bicyclisierung erhält man ausgehend von 51 allerdings nur im inerten Medium (Benzol); mit Alkoholen entstehen Ketale, die sich von einem aus dem Keten gebildeten Zwitterion 53 ableiten:



Zumindest hier ist eine successive Knüpfung der C^1-C^5 - und C^6-C^4 -Bindungen bei der Bicyclisierung des Ketens vor einer synchronen Cycloaddition bevorzugt. Während allerdings die photochemische Erzeugung des Dienylketens 52 bei 77 K nachweisbar ist, kann keine Ketenzwischenstufe ausgehend von Chinamin 12 beobachtet und kein Amid mit Dimethylamin abgefangen werden. Als einziges bisher identifizierbares Belichtungsprodukt erhält man aus 12 das Methylencyclopentenon 50, gleichgültig ob man im inerten Medium, in Gegenwart von Methanol oder Amin arbeitet. In Analogie zu 51 ist die Bildung von 50 über ein intermediär erzeugtes Zwitterion 55 *) interpretierbar. Die besonders starke C^1-C^5 -Wechselwirkung im Keten könnte wie bei 14 für dessen rasche intramolekulare Weiterreaktion verantwortlich sein:

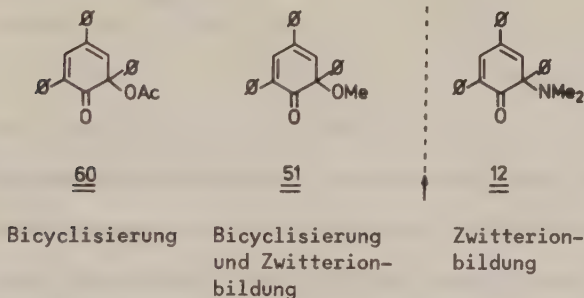


*) Aminoalacetale oder Aminoale waren allerdings mit Alkoholen bzw. Aminen nicht zu fassen.

Auch in dieser Reihe der Dienone vom Typ II (Tab. 11):

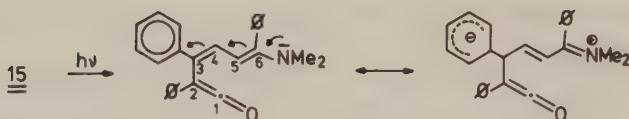
Chinolacetat 60, Chinoether 51, Chinamin 12 ist damit eine Bicyclisierungsgrenze zwischen Chinoether und Chinamin zu ziehen:

Dienon-Typ II



In dieses Schema läßt sich jedoch das Belichtungsergebnis des Chinamins 15 (Dienon-Typ III, Tab. 11) kaum einfügen. Anders als bei 12 und 14 liefert 15 photochemisch in Gegenwart von Amin Hexadiensäureamid. Allerdings ist hier ungeklärt, welche Ausweichprodukte im inerten Medium aus 15 anstelle des Bi-cyclus' erhalten werden. Das andersartige Verhalten des Dienons 15 relativ zu 12 und 14 ist interpretierbar durch stärkere Wechselwirkung der C⁶-Amino-Gruppe mit dem C³-ständigen Phenyl-kern, was zu einer Schwächung der C¹-C⁵-Wechselwirkung und zur

Erleichterung intermolekularer Konkurrenz-Reaktionen (Amin-Addition) führen könnte: *)



In den aus 12 und 14 abgeleiteten Ketenen fehlt hingegen ein 3-ständiger Phenylkern, was das Fehlen von Abfangreaktionen erklären kann. Übrigens zeigt auch das Chinolacetat 61 des Dienon-Typs III anderes Verhalten als entsprechende Vertreter des Dienon-Typs I oder II (Tab. 11): obwohl 61 leicht bicyclisierbar ist, liefert es mit Methanol trotzdem einen Hexadiensäureester als Abfangprodukt.

*) Allerdings ist dann nicht recht verständlich, weshalb das dem Chinamin 15 entstammenden Keten nicht bei 77 K nachweisbar ist (was für das aus dem analogen Acetat 61 erzeugten Keten glatt gelingt).

7. Zusammenfassung

1. Eine Reihe unterschiedlich substituierter Triphenylchinamine mit abgestufter Elektronendichte am Stickstoff konnte synthetisiert werden. Derivate des 2.4- und 2.5-Cyclohexadienon-Typs waren auf unterschiedlichen Reaktionswegen zugänglich. a) Durch direkte oxidative Umsetzung von Triphenylphenolen konnten tertiäre Chinamine erhalten werden. b) Ausgehend von bereits vorgegebenen 2.5-Cyclohexadienon-Systemen wurde deren funktionelle Gruppe mit Erfolg abgewandelt. Das Radikaldimere von 2.4.6-Triphenylphenoxyl reagiert mit sekundären Aminen glatt zu Chinaminen. Vom 4-(N,N-Dimethyl-amino)-cyclohexa-2.4-dienon ausgehend, konnte erstmals ein sekundäres Triarylchinamin erhalten werden, das am Stickstoff zu einem N-Acetyl-chinamin acyliert wurde.
2. Ein völlig überraschender und neuartiger Zugang zu der Substanzklasse der Chinamine vom 2.4-Dienon-Typ wurde durch Eliminierung von Alkohol aus Alkoxy-amino-cyclohexadienolen erschlossen. Diese waren ihrerseits photochemisch als instabile Abfangprodukte aus 6-endo-Phenyl-bicyclohexenonen in Gegenwart von sekundären aliphatischen Aminen

zu erhalten. Die schon länger vermutete dipolare Zwischenstufe bei der Photo-Umlagerung triarylierter 6-exo-Alkoxy- (oder -Acetoxy) bicyclohexenone konnte dabei erstmals durch Abfang bewiesen werden. Gleichzeitig war das zuvor schon mehrfach beobachtete völlig unterschiedliche photochemische Verhalten der exo/endo-isomeren 6-Alkoxy-bicyclo-[3.1.0]hexenone in Anwesenheit von Aminen auch hier zu belegen: als Abfangprodukte ließen sich aus dem 6-exo-Methoxy-Derivat die Chinamine, aus dem 6-endo-Isomeren allein Hexadiensäureamide isolieren.

3. Vertreter der bislang unbekannten 6-amino-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexenone konnten auf photochemischem Weg aus dem p-Chinamin 21 synthetisiert werden. Die Konfiguration von 6-exo- bzw. 6-endo-Phenyl-bicyclohexenonen wurde durch auffällige ¹H-NMR-Hochfeldverschiebungen von Phenylprotonen nach Hydrierung der Bicyclen zu den Bicyclo[3.1.0]hexanonen gesichert. Die Sonde war in dieser Reihe zwar schon früher zur Konfigurationsbestimmung herangezogen worden, eine genauere Analyse dieses Effekts wurde jedoch erst hier durchgeführt.

Partielle Markierung von triarylierten Cyclohexadienonen

mit Deuterium und daraus hervorgehende Bicyclo[3.1.0] - hexanone ermöglichten die Aufklärung der Hochfeldverschiebung. In 3- und 6-endo-bisarylierten Bicyclo[3.1.0]hexanonen werden zwei Phenylprotonen des C³-Phenylringes durch die Anisotropie des C⁶-Phenylringes nach hohem Feld verschoben. Bei 6-exo-phenyl-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexanonen entfällt eine derartige Phenyl-Phenyl-Wechselwirkung. Damit liegt eine spezifische Sonde zur Diastereomeren-Zuordnung in der exo/endo-Phenyl-Reihe von Bicyclen vor, die unabhängig von dem anderen Substituenten an C⁶ angewandt werden darf.

4. Bei den gekreuzt konjugierten Chinaminen konnte der elektromische Einfluß 4-ständiger Substituenten auf die Bicyclisierung nachgewiesen werden.

In der linear konjugierten Chinamin-Reihe war zu zeigen, daß Bicyclohexenon-Stufen intermediär durchlaufen werden können. Isolierbare Bicyclen waren aus o-Chinaminen allerdings nicht zu erhalten. Ausweichreaktionen konnten z.T. durch Stabilisierung zwitterionischer Spezies erklärt werden.

Die bisher synthetisierten linear konjugierten Chinamine sind zwar nicht als Vorstufen für 6-Aminobicyclohexenone geeignet, können aber einen präparativen Zugang zur Amino-

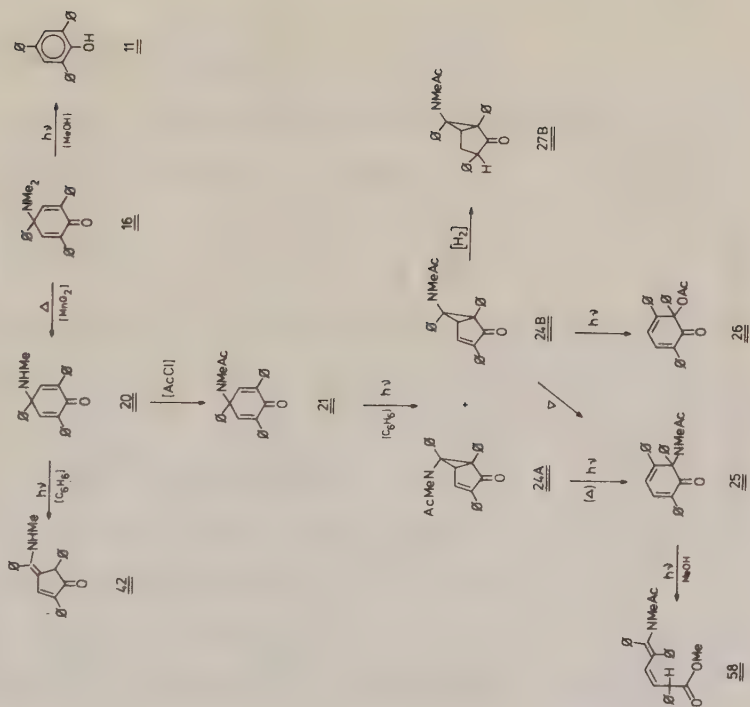
fulvenon-Reihe darstellen.

Ganz allgemein waren elektronische Einflüsse auf die Bicyclisierungstendenz der 2.4-Cyclohexadienonen entstammenden Ketene nachzuweisen. Die Grenzen der Bicyclisierung bei unterschiedlicher Elektronendichte am sp^3 -Zentrum konnten bei den linear konjugierten Cyclohexadienonen relativ eng gezogen werden.

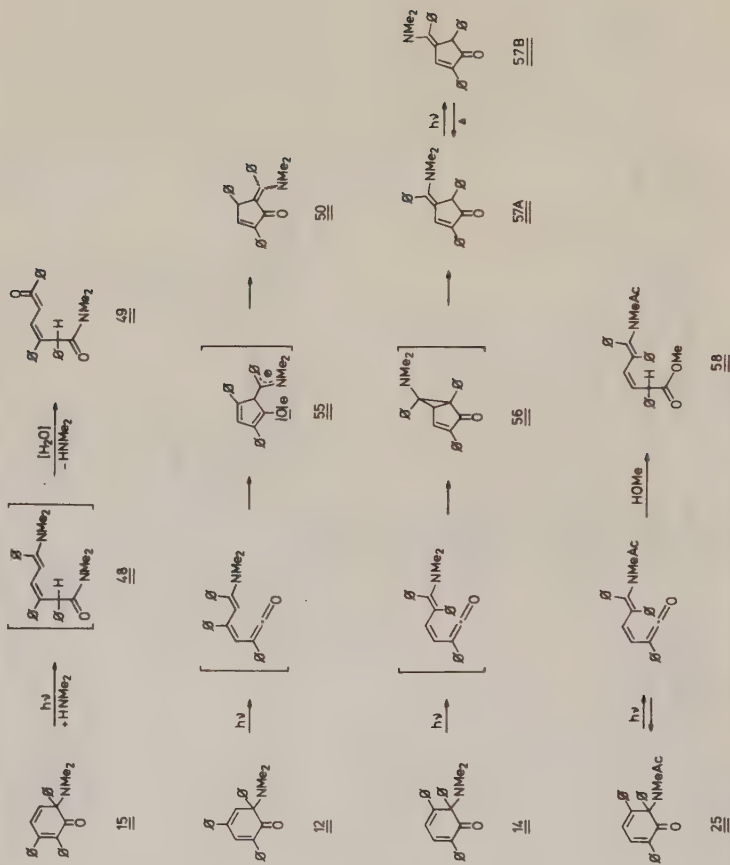
Aus allen Ergebnissen folgt:

Chinamine nehmen eine Sonderstellung in der Photochemie der Cyclohexadienone ein. Geringfügige Abwandlungen führen - anders als bei den bisher untersuchten sauerstoffanalogen Systemen - zu vollkommen unterschiedlichem Reaktionsverhalten bei Belichtung, wie aus den Reaktionsübersichten 9 und 10 zu entnehmen ist.

Reaktionsübersicht 9: gekreuzt konjugierte Chinamine



Reaktionsübersicht 10: linear konjugierte Chinamine



Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Schmelzpunkte

wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, bestimmt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Verbrennungsanalysen

wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie, Dr. P. V. Rinze, Marburg, ausgeführt.

Belichtungen

wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit Hg-Hochdruckbrennern TQ 150 (150 W), Hanau, durch Pyrex-Filter ausgeführt.

Trennung von Substanzgemischen

erfolgte im allgemeinen durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Fa. Merck, Darmstadt), Schichtdicke 1 mm. Als Fließmittel wurde ein Gemisch aus 5 Vol-Teilen Benzol, 5 Vol-Teilen Cyclohexan und 2 Vol-Teilen Essigester verwendet, wenn nicht anders vermerkt ist.

Tieftemperatur - IR - Messungen

wurden mit einer Tieftemperatur - IR - Zelle, Beckmann - RJJC, VLT - 2, durchgeführt, die freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. G. Maier, Marburg, zur Verfügung gestellt wurde.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR - Spektren:

Beckmann IR 33, Perkin-Elmer 157 und 457;

Elektronen - Spektren:

Beckmann Acta III;

¹H-NMR - Spektren:

Varian T-60, S-60A, XL-100 und HA 100, (NMR-Daten sind angegeben als δ - Werte in ppm, $\delta = 0$ für TMS als int. Standard);

Massen - Spektren:

Atlas CH-4, CH-7 und 711.

1. Verbesserte Vorschrift zur Darstellung von

2.3.6-Triphenylphenol ⁶³⁾

6.00 g (18.5 mMol) 2.5.6-Triphenyl-cyclohex-2-en-1-on (Isomeren-Gemisch) ^{63,88)} werden mit 4.00 g Palladium-Kohlenstoff (5%) ⁸⁹⁾ vermischt und in einem 250 ml Kolben unter Stickstoff 15 Min. lang bei 230°C thermolisiert. Die noch nicht ganz erkaltete Schmelze wird in Benzol aufgenommen, die Reaktionsmischung vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft. Das kristalline Rohprodukt wird aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Man erhält 4.77 g (80%) 2.3.6-Triphenylphenol, Fp 163 - 4°C (Lit. 163 - 4°C ⁶³⁾).

2. Darstellung von Chinaminen

2.1. Oxidation von Phenolen mit Bleitetraacetat

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der

Chinamine 12, 14, 15 und 16

In eine Lösung von 2.00 g (6.20 mMol) Triphenylphenol in 200 ml Benzol wird trockenes Dimethylamin eingeleitet, portionsweise unter Rühren insgesamt 40 g Bleitetraacetat eingetragen und nach beendeter Zugabe noch 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die

Reaktionslösung wird mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Die Produkte werden durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel getrennt und die entsprechenden Zonen mit Benzol/Methanol (49 : 1) eluiert, vgl. Tabelle 12. Nach Eindampfen des Eluats i.Vak. erhält man folgende Substanzen:

Tabelle 12: Trennung der Chinamine durch DC

Phenol	Fließmittel: Benzol/Cyclohexan/ Essigester	Zone Nr.	R_f -Wert	Produkt (Ausbeute)
<u>11</u>	5 : 5 : 2	1	0.5	<u>12</u> (48%)
		2	0.65	<u>16</u> (37%)
<u>13</u>	5 : 5 : 2	3	0.3	<u>15</u> (27%)
		4	0.7	<u>14</u> , <u>17</u>
<u>13</u>	10 : 10 : 1	5	0.4	<u>14</u> (10%)
		6	0.5	<u>17</u> (10%)

2.1.1. Oxidation von 2.4.6-Triphenylphenol 11

a) 6-(N,N-Dimethyl-amino)-2.4.6-triphenylcyclohexa-
2.4-dien-1-on, 12

Zone Nr. 1, 1.08 g (48%), orange-rotes Öl

$C_{26}H_{23}NO$ (365.47)

Ber. C 85.45 H 6.34 N 3.83

Gef. C 85.55 H 6.34 N 3.84

IR: (Film) $\nu_{C=O}$ 1675 cm^{-1}

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 244 (4.36); 347 nm (3.58).

1H -NMR: ($CDCl_3$) Phenyl-H und Vinyl-H⁵ 7.7 - 7.1 (m, 16); Vinyl-H³ 6.84 (d, 1, J = 3 Hz); CH_3 2.40 (s, 6);

(C_6D_6) Phenyl-H und Vinyl-H⁵ 7.9 - 7.0 (m, 16); Vinyl-H³ 6.85 (d, 1, J = 3 Hz); CH_3 2.45 (s, 6).

MS: (70eV) m/e 322 (100%, $C_{24}H_{18}O^+$); 336 (26%, $M^+ - HN=CH_2$); 365 (36%, M^+).

b) 4-(N,N-Dimethyl-amino)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa-
2.5-dien-1-on, 16

Zone Nr. 2, 0.85 g (37%), hellgelbe Kristalle, die aus Benzol/
Petrolether umkristallisiert werden.

Fp 117 - 9°C

$C_{26}H_{23}NO$ (365.47)

Ber. C 85.45 H 6.34 N 3.83

Gef. C 85.65 H 6.10 N 3.83

IR: (KBr) $\hat{\nu}_{\text{C=O}}$ 1660 cm^{-1}

UV: (Methanol), λ_{max} (log ϵ) 224 (4.46); 275 nm (3.84 sh)

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) Phenyl-H 7.9 - 7.2 (m, 15); Vinyl-H 7.22 (s, 2);
 CH_3 2.45 (s, 6).

MS: (70eV) m/e 365 (100%, M^+).

2.1.2. Oxidation von 2.3.6-Triphenylphenol 13

a) 6-(N,N-Dimethyl-amino)-2.3.6-triphenyl-cyclohexa- 2.4-dien-1-on, 15

Zone Nr. 3, 0.61 g (27%), orange-rotes Öl

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}$ (365.47)

Ber. C 85.45 H 6.34 N 3.83

Gef. C 85.22 H 6.42 N 3.64

IR: (Film) $\hat{\nu}_{\text{C=O}}$ 1662, 1650 cm^{-1} , sh

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 235 (4.28); 285 (3.89, sh);
349 nm (3.73).

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) Phenyl-H 7.7 - 6.8 (m, 15); Vinyl-H 6.69 (s, 2);
 CH_3 2.40 (s, 6);

(C_6D_6) Phenyl-H 7.8 - 6.7 (m, 15); Vinyl-H 6.35 (d, 1,
 $J_{\text{AB}}=10$ Hz) und 6.47 (d, $J_{\text{AB}}=10$ Hz); CH_3 2.42 (s, 6).

MS: (70eV) m/e 322 (85%, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}^+$); 337 (84%); 365 (100%, M^+).

Chinamin 15 kann als Hydrochlorid kristallin erhalten werden,
das jedoch keine befriedigende Elementaranalyse mehr liefert.

In eine Lösung von 15 in Diethylether wird trockener Chlorwasser-

stoff eingeleitet. Das Hydrochlorid fällt in hellgelben Kristallen an, die aus THF/Diethylether umkristallisiert werden. 15-Hydrochlorid:

Fp 160 - 2°C (Zers.)

IR: (KBr) ν_{NH} 2500 cm^{-1} (breit); $\nu_{\text{C=O}}$ 1672 cm^{-1} .

¹H-NMR: (CDCl_3) NH 13.0 (br.1); Phenyl- und Vinyl-H 8.0 - 7.0 (m, 16); Vinyl-H 6.8 (d, $J=10$ Hz, Teil-AB, 1); CH_3 2.76 - 3.04 (m, 6).

MS: (70eV) m/e 322 (100%, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}^+$); 366 (11%, M^+).

Zone Nr. 4 wird nochmals chromatographiert und man erhält

b) 6-(N,N-Dimethyl-amino)-2,5,6-triphenyl-cyclohexa-
2,4.-dien-1-on, 14

Zone Nr. 5, 0.22 g (10%), orange-braune Kristalle, die aus Benzol/Petrolether umkristallisiert werden.

Fp 115 - 6°C

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}$ (365.47)

Ber. C 85.45 H 6.34 N 3.83

Gef. C 85.27 H 6.34 N 3.32

IR: (KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ 1658 cm^{-1}

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 247 (4.23); 370 nm (3.91),
 λ_{min} 300 nm (3.49).

¹H-NMR: (CDCl_3) Phenyl-H und Vinyl-H 7.6 - 6.6 (m, 16); Vinyl-H 6.3 (d, $J_{\text{AB}} = 7$ Hz, 1); CH_3 2.52 (s, 6);
(C_6D_6) Phenyl-H und Vinyl-H 8.0 - 6.9 (m, 16); Vinyl-H 6.90 und 6.20 ($J_{\text{AB}} = 7$ Hz, AB-System teilweise verdeckt);
 CH_3 2.63 (s, 6).

MS: (70eV) m/e 322 (37%, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}^+$); 336 (100%, $\text{M}^+ - \text{HN}=\text{CH}_2$);
365 (73%, M^+).

c) 4-(N,N-Dimethyl-amino)-2.3.6-triphenylphenol, 17

Zone Nr.6, 0.22 g (10%) farblose Kristalle, die aus Chloroform/
Methanol umkristallisiert werden.

Fp 158 - 60°C

C₂₆H₂₃NO (365.47)

Ber. C 85.45 H 6.34 N 3.83

Gef. C 85.23 H 6.35 N 3.89

IR: (KBr) ν_{OH} 3535 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) Phenyl-H 7.7 - 6.9 (m, 16); OH 4.83 (s, 1);
CH₃ 2.47 (s, 6)

MS: (70eV) m/e 365 (100%, M⁺).

2.1.3. Oxidation von Phenol 17 zum 2.3.5-Triphenol-p-chinon, 18

80 mg (0.2 mMol) Phenol 17 werden in 10 ml 90% Essigsäure gelöst und mit 250 mg CrO₃, gelöst in 5 ml 60% Essigsäure, bei 40°C 30 Min. oxidiert. Nach Erkalten der Reaktionslösung wird mit Wasser verdünnt und zweimal mit Benzol extrahiert. Die organische Phase wird neutral gewaschen, getrocknet und i.Vak. eingedampft. Das gelbe Öl wird chromatographisch mit Benzol/Cyclohexan/Essigester (40 : 9 : 2) getrennt und die gelbe Zone eluiert; man dampft i.Vak. ein und erhält 18 durch Anreiben mit Ethanol kristallin. Ausb. 16 mg 18 (24%) Fp 154 - 6°C (Lit.: 157°C⁴⁶). Durch Vergleich der IR-Spektren mit authentischem Material, kann die Struktur eindeutig dem 2.3.5-Triphenyl-p-chinon 18 zugeordnet werden.

2.2. Darstellung der Chinamine 12 und 16 aus 2.4.6-

Triphenylphenoxyl 19

2.2.1. Umsetzung des Radikaldimeren von 19 mit Dimethylamin

20 mg (0.03 mMol) des Radikaldimeren von 19 *) werden in 25 ml Benzol gelöst. Dabei färbt sich die Lösung rot-violett. Tropfenweise Zugabe einer 2 M Dimethylamin-Lösung in Benzol führt nach 2 Minuten zu einer intensiv gelb gefärbten Lösung. Das Produktgemisch wird i.Vak. eingedampft; die Substanzen werden anhand ihrer Methyl- bzw. OH-Signale im ^1H -NMR-Spektrum sowie durch analytische Dünnschichtchromatographie (Fließmittel Benzol/Cyclohexan/Essigester 5 : 5 : 2) mit Hilfe von Vergleichssubstanzen identifiziert. Die relativen Mengen ergeben sich aus den Integrationsstufenhöhen im ^1H -NMR-Spektrum. Man erhält 50% Triphenylphenol 11 und 50% an Chinaminen 12 und 16.

2.2.2. Darstellung von 12 und 16 durch Oxidation von 11 mit Cyanoferrat-III-Lösung

In einem 1 L-Dreihalskolben mit Ablaufhahn und Rührer werden 5.0 g (15.5 mMol) 2.4.6-Triphenylphenol 11 in 250 ml Benzol gelöst. Durch kräftiges Rühren wird mit 20 ml einer in 2 N NaOH gesättigten $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung oxidiert. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase einmal mit Wasser ge-

*) Darstellung nach 65)

waschen. Die Reaktionslösung wird mit 40 ml 2 M Dimethylamin-Lösung in Benzol versetzt und so lange gerührt, bis die Radikalfarbe verschwunden ist (ca. 10 Min.). Dann wird zweimal mit Wasser gewaschen und erneut wie oben oxidiert bzw. mit Dimethylamin umgesetzt; insgesamt wird 6mal oxidiert und jeweils anschließend mit Amin umgesetzt. Die organische Phase wird neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft. Das Produktgemisch wird durch präparative Schichtchromatographie getrennt. Man erhält 2.64 g (47%) o-Chinamin 12 sowie 2.11 g (37%) p-Chinamin 16.

2.3. Darstellung von 4-(N-Methyl-amino)-2.4.6-triphenyl- cyclohexa-2.4-dien-1-on, 20

100 mg (0.27 mMol) p-Chinamin 16 werden in 25 ml Benzol gelöst, mit 1.00 g Mangandioxid (aktiv, Fa. Merck-Schuchardt) versetzt und unter Rühren (Magnetrührer) 3 Std. am Rückfluß gehalten. Nach Erkalten der Reaktionsmischung wird vom Mangandioxid abfiltriert, das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft und das zurückbleibende Öl chromatographisch getrennt. Der Ansatz wird 17-mal wiederholt *). Man eluiert die farblose Zone bei $R_f=0.6$ und erhält 497 mg 16 (unumgesetztes Ausgangsprodukt); die hellgelbe Zone bei $R_f=0.3$ liefert 20, das beim Anreiben mit wenig Benzol/Petrolether kristallisiert.

*) größere Ansätze führen bei dieser heterogenen Reaktion zu schlechteren Ausbeuten.

Ausb.: 560 mg 20 (34%)

(bezogen auf umgesetztes 16 = 48%)

Fp 116 - 8°C

C₂₅H₂₁NO (351.46)

Ber. C 85.44 H 6.02 N 3.98

Gef. C 85.72 H 6.00 N 3.99

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1660 cm⁻¹, ν_{NH} 3306 cm⁻¹

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 224 (4.46); 275 nm (3.84 sh).

¹H-NMR: (CDCl₃) Phenyl-H 7.7 - 7.1 (m, 15); Vinyl-H 6.90 (s, 2);
CH₃ 2.53 (s, 3); NH 1.83 (s, 1, verbreitert).

MS: (70eV) m/e 118 (100%, $\emptyset$ -C=N-CH₃⁺); 322 (43%, C₂₄H₁₈O⁺);
351 (89%, M⁺)

2.4. Darstellung von 4-(N-Acetyl-N-methyl-amino)-2.4.6-triphenyl-cyclohexa-2.4-dien-1-on, 21

1.50 g (4.27 mMol) Chinamin 20 werden in 200 ml Benzol und 10 ml Pyridin gelöst und unter Lichtausschluß im Eisbad leicht gekühlt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 50 ml einer 0.1 M Acetylchlorid-Lösung in Benzol getropft, wobei das Pyridinhydrochlorid ausfällt. Die Reaktionslösung wird noch 1 Std. bei Raumtemp. gerührt, zunächst mit Wasser, dann zweimal mit 2 N HCl und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. eingedampft. Das zurückbleibende farblose Öl wird mit wenig Benzol versetzt und das Chinamin 21 durch tropfenweise Zugabe von Petrolether ausgefällt. Man erhält 1.65 g (98%) Chinamin 21; Kristalle von 21 enthalten Benzol eingeschlossen.

Fp 125 - 7°C

$C_{27}H_{23}NO_2 \cdot 1/4 C_6H_6$ (412.99) Ber. C 82.91 H 5.94 N 3.39
Gef. C 83.08 H 5.84 N 3.71

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} (breite Bande)

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 224 (4.42); 286 nm (3.77)

1H -NMR: ($CDCl_3$) Phenyl-H und Vinyl-H 7.6 - 7.1 (m);
N- CH_3 2.85 (s,3); CH_3 2.02 (s,3)

MS: (70 eV) m/e 56 (100%, $CH_2=N-C=O^+$); 78 (13%, $C_6H_6^+$); 351
(91%, $M^+ - O=C=CH_2$); 393 (70%, M^+).

3. Belichtung der 6-Acetoxy- und 6-Alkoxy-bicyclen 7 und 8 in Gegenwart von Aminen

3.1. Belichtung von 6-exo-Methoxy-bicyclus 7B

50 mg (0.14 mmol) 7B werden in 50 ml Benzol gelöst, mit 1 ml einer 2 M Dimethylamin-Lösung in trockenem Benzol versetzt und unter Reinststickstoff mit zwei Hg-Hochdruckbrennern 30 Min. belichtet und aufgearbeitet.

Die farblose Reaktionslösung wird mit 2 N H_2SO_4 geschüttelt; dabei färbt sich die organische Phase sofort tiefgelb. Anschließend wird mit Wasser neutral gewaschen, die organische Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgedampft, und man erhält 42 mg (80%) Chinamin 15.

3.1.1. Spektroskopischer Nachweis der 6-(N,N-Dimethyl-
amino)-3-methoxy-2.3.6-triphenyl-cyclohexa-1.4-
dien-1-ole 23a und 23b

Die Reaktionslösung wird unter Feuchtigkeitsausschluß i.Vak. unter gelindem Erwärmen eingedampft, der farblose ölige Rückstand wird sofort in dem entsprechenden Lösungsmittel aufgenommen und spektroskopisch untersucht.

- a) IR: (CCl_4) 1640 cm^{-1} (m) Enolbande, verschwindet bei Raumtemp. innerhalb 8 Std. zugunsten der Carbonylbande bei 1660 cm^{-1} (s).
- b) Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entnimmt man das relative Verhältnis beider Cyclohexadienole zu 1 : 2.

Überschußkomponente 23a:

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) Phenyl-H 7.5 - 6.8 (m, 15); Vinyl-H_A 6.31 (d, $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$, 1); Vinyl-H_B 6.06 (d, 1); O-CH₃ 3.25 (s, 3); N-CH₃ 2.45 (s, 6);

(C_6D_6) Phenyl-H 7.6 - 6.8 (m, 15); Vinyl-H_A 5.90 (d, $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$, 1); Vinyl-H_B 6.01 (d, 1); O-CH₃ 3.22 (s, 3); N-CH₃ 2.32 (s, 6). *)

23b:

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) Phenyl-H 7.5 - 6.8 (m, 15); Vinyl-H 6.09 (s, 2); O-CH₃ 3.40 (s, 3); N-CH₃ 2.40 (s, 6);

(C_6D_6) Phenyl-H 7.6 - 6.8 (m, 15); Vinyl-H_A 5.95 (d, $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$, 1); Vinyl-H_B 5.77 (d, 1); O-CH₃ 3.34 (s, 3); N-CH₃ 2.14 (s, 6) *)

*) Das OH-Proton erscheint als breites Signal für alle Verbindungen bei variablem Feld, je nach MeOH-Konzentration. (meist um 5 ppm)

Beim Stehenlassen der NMR-Proben bei Raumtemp. lagern sich die Cyclohexadienole 23a und 23b innerhalb von 24 Stdn. (CDCl_3) bzw. 48 Stdn. (C_6D_6) vollständig in Chinamin 15 und Methanol um. Die zeitliche Verfolgung der Reaktion ergibt keinen konstanten Verlauf der Geschwindigkeit.

3.2. Belichtung von 6-exo-Acetoxybicyclus 8B in Gegenwart von Dimethylamin

20 mg (0.05 mMol) 6-exo-Acetoxybicyclus 8B werden in 25 ml Benzol gelöst, mit 2 ml einer 2 M Dimethylaminlösung versetzt und 5 Min. mit zwei Hg-Hochdruck-Brennern (Hanau) belichtet. Dabei werden nur ca. 20% Bicyclus umgesetzt. Die Reaktionslösung wird i.Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl schichtchromatographisch getrennt. Man eluiert die farblose Zone mit $R_f=0.1$ und erhält 4 mg Amid, Fp 119°C , dessen IR-Daten mit denen von 49 (vgl. Abschnitt 6.2, Seite 48) identisch sind.

3.3. Belichtung von 6-endo-Methoxybicyclus 7A in Gegenwart von t-Butylamin

Der Bicyclus 7A wird in 100 ml Benzol gelöst, mit 0.5 ml t-Butylamin versetzt und mit zwei Hg-Hochdruck-Brennern belichtet. Die Reaktionslösung wird mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft. Das Isomerengemisch kann nicht getrennt werden und wird chromatographisch gereinigt. Das Verhältnis der

beiden 5-Z, E-isomeren Amide wird NMR-spektroskopisch ermittelt. Zur Auswertung der Integrationsstufenhöhe werden außer den Methylsignalen auch die NH-Signale herangezogen.

- a) 50 mg (0.14 mMol) 7A werden 120 Min. belichtet. Man erhält 59 mg (98%) Gemisch aus 6-Methoxy-2.5.6-triphenyl-hexa-3(Z).5(Z)-dien-säure-t-butylamid 24'c und 6-Methoxy-2.5.6-triphenyl-hexa-3(Z).5(E)-dien-säure-t-butylamid 24'd im Verhältnis 2 : 3, farbloses Öl

$C_{29}H_{31}NO_2$ (425.58)

Ber. C 81.85 H 7.34 N 3.29

Gef. C 82.04 H 7.04 N 3.07

IR: (Film) $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} ; ν_{NH} 3420 cm^{-1}

MS: (70eV) m/e 325 (100%, M^+ - Bu-NHCO); 425 (7%, M^+).

24'c:

1H -NMR: ($CDCl_3$) Phenyl-H 7.6 - 6.8 (m, 15); Vinyl- H_A 6.15 (d, J_{AB} = 11 Hz, 1); Vinyl- H_B 5.70 (dd, J_{BX} = 10 Hz, 1); tert.-H 3.68 (d, 1); NH 4.72 (s, 1, breit); OCH_3 3.33 (s, 3); CH_3 1.18 (s, 9).

24'd:

1H -NMR: ($CDCl_3$) Phenyl-H 7.6 - 6.8 (m, 15); Vinyl- H_A 6.69 (d, J_{AB} = 11 Hz, 1); Vinyl- H_B 5.88 (dd, J_{BX} = 10 Hz, 1); tert.-H 3.68 (d, 1); NH 5.02 (s, 1, breit); OCH_3 3.42 (s, 3); CH_3 1.26 (s, 9).

- b) 150 mg (0.43 mMol) Bicyclus 7A werden 4 Min. belichtet.

Dabei erhält man nur 15% Umsatz und die beiden Amide entstehen im Verhältnis 24'c : 24'd = 1 : 9.

c) Belichtung von o-Chinolmethylether 25' in Gegenwart von Butylamin.

150 mg (0.43 mMol) o-Chinolmethylether 25' werden wie vorstehend beschrieben 4 Min. belichtet (15% Umsatz). Die Amide entstehen jetzt im Verhältnis 24'c : 24'd = 7 : 3.

4. 6-Amino-substituierte Bicyclo[3.1.0]hexenone

4.1. Photochemische Umlagerung von Chinamin 21

1.50 g (3.8 mMol) Chinamin 21 werden in 400 ml Benzol gelöst und unter Reinststickstoff in einem Normag-Photoreaktor mit Flüssigkeitszwangsumwälzung (Duran 50, Hg-Hochdruck-Brenner TQ 150) belichtet. Zur Verfolgung der Reaktion werden alle 30-45 Min. jeweils 20 ml-Proben entnommen, i.Vak. eingedampft und die Produktzusammensetzung NMR-spektroskopisch bestimmt. Nach 165 Min. wird die Belichtung beendet und das Produktgemisch nach Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. schichtchromatographisch getrennt. Man eluiert folgende Zonen

Nr.	R _f	Ausb.	Zusammensetzung
1	0.1 - 0.2	0.61 g (41%)	<u>21</u> und <u>25</u>
2	0.2 - 0.3	0.58 g (37%)	<u>24A</u> und <u>24B</u>
3	0.6 - 0.7	0.23 g (16%)	<u>26</u> ⁵⁹⁾

Die Trennung der Chinamine 21 und 25 (Zone 1) erfolgt durch Mehrfachschiebchromatographie an Kieselgel, Fließmittel Chloroform/Essigester (9 : 1). Man eluiert die farblose Zone: 0,26 g (17%) Chinamin 21 (unumgesetzte Ausgangsverbindung) und die darunter befindliche gelbe Zone, die Chinamin 25 enthält, das aus Chloroform/Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 0,35 g (23%)

Fp 178 - 180°C

$C_{27}H_{23}NO_2$ (393,49)

Ber. C 82,42 H 5,89 N 3,56

Gef. C 82,26 H 5,78 N 3,67

IR: (Film) $\nu_{C=O}$ 1675 cm^{-1} (Keton) und 1640 cm^{-1} (Amid).

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 240 (4,16); 262 (4,09, sh); 342 (3,97); 383 nm (3,79 sh); λ_{min} (log ϵ) 299 nm (3,52).

1H -NMR: (CDCl₃) Phenyl-H 7,9 - 7,7 (m, 2) und 7,6 - 7,1 (m, 13); Vinyl-H_A 7,07 (d, J_{AB} = 7 Hz, 1); Vinyl-H_B 6,74 (d, 1); N-CH₃ 2,73 (s, 3); CH₃ 1,82 (s, 3); (C₆D₆) Phenyl-H 8,1 - 7,7 (m, 2) und 7,6 - 7,0 (m, 13); Vinyl-H_A 6,78 (d, J_{AB} = 7 Hz, 1); Vinyl H_B 6,52 (d, 1); N-CH₃ 2,45 (s, 3); CH₃ 1,53 (s, 3).

MS: (70eV) m/e 118 (100%, ϕ -C=N-Me⁺); 322 (67% C₂₄H₁₈O⁺); 351 (76%, M⁺- O=C=CH₂); 393 (49%, M⁺).

Die Abtrennung des Bicyclus' 24B aus Zone 2 erfolgt durch fraktionierte Kristallisation. Dazu wird das Eluat i. Vak. eingengt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und das Lösungsmittel langsam abgedampft. Dabei fällt der exo-(N-Methyl-acetamino)-bicyclus 24B aus, der aus Chloroform/Methanol umkristallisiert

wird. Man erhält 250 mg (17%) 24B

Fp 203 - 4°C

$C_{27}H_{23}NO_2$ (393.49)

Ber. C 82.42 H 5.89 N 3.56

Gef. C 82.40 H 5.70 N 3.78

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1692 cm^{-1} (Keton), 1650 cm^{-1} (Amid);

(Film) $\nu_{C=O}$ 1702 cm^{-1} (Keton), 1656 cm^{-1} (Amid).

UV: (Cyclohexan) λ_{max} (log ϵ) 222 (4.47); 267 nm (3.76).

1H -NMR: ($CDCl_3$) Phenyl-H 8.0 - 7.8 (m, 2); Phenyl-H und Vinyl-H 7.8 - 7.0 (m, 14); Vinyl-H ^{*}) 7.68 (d, J=3 Hz); tert.-H 4.30 (d, verbreitert, J=3 Hz, 1); N-CH₃ 2.26 (s, etwas verbreitert, 3); CH₃ 1.83 (s, etwas verbreitert, 3).

(C_6D_6) Phenyl-H und Vinyl-H 7.9 - 6.8 (m, 16); tert.-H 4.25 (breit, 1); N-CH₃ 1.77 (s, verbreitert, 3); CH₃ 1.38 (s, verbreitert, 3).

MS: (70eV) m/e 118 (100%, $\emptyset$ -C=N-Me⁺); 322 (20%, $C_{24}H_{18}O^+$); 351 (29%, M⁺-O=C=CH₂); 393 (49%, M⁺).

Die weitere Auftrennung der Mutterlauge gelang nicht; Versuche, die Bicyclen durch Mehrfachsichtchromatographie zu trennen, scheiterten, da bei beiden Bicyclen nach längerem Kontakt mit Kieselgel Zersetzung eintritt.

Aus Gemischen beider Bicyclohexenone können die spektroskopischen Daten von 24A entnommen werden.

IR: (Film) $\nu_{C=O}$ 1698 cm^{-1} (Keton); 1664 cm^{-1} (Amid).

*) Durch Entkopplungsexperimente konnte die Lage bestimmt werden.

¹H-NMR: (CDCl₃) Vinyl-H 8.03 (d, J=3 Hz, 1); Phenyl-H 8.0 - 7.0 (m, 15); tert.-H 3.92 (d, J=3 Hz, 1); N-CH₃ 3.22 (s, 3); CH₃ 1.88 (s, 3);

(C₆D₆) Phenyl- und Vinyl-H 8.0 - 7.6 (m, 3); Vinyl-H 7.90 (d, J=3 Hz); Phenyl-H 7.5 - 6.6 (m, 13); tert.-H 3.64 (d, J=3 Hz, 1); N-CH₃ 2.74 (s, 3); CH₃ 1.39 (s, 3).

4.2. Hydrierung von Bicyclo[3.1.0]hexanon 24B zu 6-(N-Acetyl-N-methyl-amino)-1.3.6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexan-2-on, 27B

20 mg (0.05 mMol) Bicyclohexanon 24B werden in 50 ml Benzol gelöst und zu dem bereits mit Wasserstoff beladenen Katalysator (Pd/CaCO₃) gegeben. Die Hydrierung erfolgt bei 40° und dauert 140 Min.; die aufgenommene Wasserstoffmenge entspricht dann dem theoretisch berechneten Wert. Es wird vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft, der farblose ölige Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und durch tropfenweise Zugabe von n-Hexan das Bicyclohexanon 27B ausgefällt.

Fp · 153 - 5°C

C₂₇H₂₅NO₂ (395.49)

Ber. C 82.03 H 6.33 N 3.54

Gef. C 82.02 H 6.42 N 3.80

IR: (Film) ν_{C=O} 1725 cm⁻¹ (Keton); 1655 cm⁻¹ (Amid)

¹H-NMR: (CDCl₃) Phenyl-H 7.9 - 6.8 (m, 13) und 6.15 - 6.06 (m, 2); Cyclopentyl-H 3.8 - 2.0 (m, 4); N-CH₃ 2.22 (s, 3); CH₃ 1.82 (s, 3);

(C₆D₆) Phenyl-H 8.0 - 6.8 (m,13) und 6.35 - 6.10 (m,2); Cyclopentyl-H 3.8 - 2.1 (m,4); N-CH₃ 1.78 (s,3); CH₃ 1.40 (s,3).

MS: (70eV) m/e 118 (100%, Ø-C=N-Me⁺); 395 (31%, M⁺).

4.3. Darstellung von pentadeuteriophenyl-substituierten Bicyclo[3.1.0]-hexanonen

Die notwendigen Ausgangsphenole 28 und 33 wurden nach⁶⁵⁾ und dort zitierter Literatur dargestellt.

Bestimmung des Deuteriumgehalts der Phenole 28 und 33

Der Deuterierungsgrad kann am einfachsten aus den Integrationsstufenhöhen der Phenylprotonen in ¹H-NMR-Spektren bestimmt werden. Da die Bestimmung mit Hilfe des phenolischen OH-Protons als Standard nicht hinreichend genau ist, wird die Integration mit Hilfe von eingewogenen Standards vorgenommen, Cyclohexan bei 28 und Ethylbromid bei 33.

	Einwaage (Phenol)	Einwaage (Standard)	Integration (Phenyl-H)	Integration (Standard)	Deut. Grad
<u>28</u>	59.8 mg (0.18 mMol)	50.6 mg (0.60 mMol)	20	66	100%
<u>33</u>	32.6 mg (0.099 mMol)	33.8 mg (0.31 mMol)	8.4	17.4	92%

4.3.1. Darstellung der p-Chinolmethylether 29 und 34

4 mMol Phenol werden in 30-35 ml Benzol und 30-35 ml Methanol gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge Bleitetraacetat versetzt. Dabei färbt sich die Lösung sofort rot-violett. Nach Zugabe von 0.3 ml Perchlorsäure ändert sich die Farbe langsam bis die Lösung nach einigen Min. orange gefärbt ist. Es wird noch 30-40 Min. bei Raumtemp. gerührt und die zitronengelbe Lösung mit 30 ml Benzol und 60 ml Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird weitgehend i.Vak. abgedampft; die p-Chinolmethylether werden durch präparative Schichtchromatographie (Fließmittel: Benzol) gereinigt. Nach Umfällen aus Chloroform/Methanol erhält man rein weiße, lichtempfindliche Nadeln.

a) 2.6-Diphenyl-4-pentadeuteriophenyl-4-methoxy-cyclohexa-

2.5-dien-1-on, 29

Ansatz: 1.5 g (4.6 mMol) Phenol 28

Ausb.: 1.13 g (69%) 29

Fp 134 - 136°C

$C_{25}H_{15}D_5O_2$ (357.47)

Ber. C 84.00 "H" 5.50 *)

Gef. C 83.92 "H" 5.31

*) Die Bestimmung des Wasserstoffgehalts erfolgt durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen des entstehenden Wassers. Unter der Annahme, daß die Wärmeleitfähigkeiten von H_2O , D_2O und HDO annähernd gleich sind, (bei 100°C λ_{H_2O} 246 $\mu W/cm^2$ grd, λ_{D_2O} 243 $\mu W/cm^2$ grd; bei 150°C λ_{H_2O} 296 $\mu W/cm^2$ grd, λ_{D_2O} 286 $\mu W/cm^2$ grd)⁹⁰⁾ wird bei der Berechnung ein Deuterium als 1H gesetzt.

IR: (KBr) $\hat{\nu}_{\text{C=O}}$ 1661, 1640 cm^{-1}

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 224 (4.36); 287 nm (3.62).

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) Phenyl-H 7.2 - 7.6 (m, 10); Vinyl-H 6.92 (s, 2);
 CH_3 3.54 (s, 3).

MS: (70 eV) m/e 357 (100%, M^+) 358 (25%, $\text{M}^+ + 1$); 359 (2%).

b) 2,6-Di(pentadeuteriophenyl)-4-phenyl-4-methoxy-cyclohexa-
 2,5-dien-1-on- $\underline{\underline{34}}$

Ansatz: 1.4 g (4.2 mmol) Phenol $\underline{\underline{33}}$

Ausb.: 1.04 g (68%) $\underline{\underline{34}}$

Fp 132 - 133°C

$\text{C}_{25}\text{H}_{10}\text{D}_{10}\text{O}_2$ (362.50)

Ber. C 82.84 "H" 5.56

Gef. C 82.54 "H" 5.55

IR: (KBr) $\hat{\nu}_{\text{C=O}}$ 1640, 1669 cm^{-1}

UV: (95% Ethanol) λ_{max} (log ϵ) 225 (4.32); 284 nm (3.68).

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) Phenyl-H 7.7 - 7.2 (m, 5); Vinyl-H 6.93 (s, 2);
 CH_3 3.56 (s, 3).

MS: (70 eV) m/e 360 (10%, $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{D}_8\text{O}_2^+$); 361 (94%, $\text{C}_{25}\text{H}_{11}\text{D}_9\text{O}_2^+$);
 362 (100%, M^+); 363 (92%, $\text{C}_{25}\text{H}_9\text{D}_{11}\text{O}_2^+$); 364 (10%).

4.3.2. Belichtung der p-Chinolmethylether $\underline{\underline{29}}$ und $\underline{\underline{34}}$

2.2 mmol p-Chinolmethylether werden in 200 ml Benzol gelöst und mit 2 Hg-Hochdruck-Brennern unter Reinststickstoff bei Raumtemp. belichtet. Nach 4 Stdn. wird die Belichtung abgebrochen, die

tiefgelbe Reaktionslösung bis auf einige ml i.Vak. eingedampft und zur Kristallisation stehen gelassen. Die Kristallisation wird durch NMR-spektroskopische Messungen verfolgt, indem man von der überstehenden Lösung einige ml entnimmt, mit C_6D_6 verdünnt und die Zusammensetzung der Mutterlauge bestimmt. Die einzelnen Kristallfraktionen werden abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und getrocknet. Dabei fallen zunächst die endo-Bicyclen 30A und 35A an.

1.) Trennung des Belichtungsgemisches von 29

a) 219 mg (27%) endo-Methoxy-bicyclus 30A

Fp 200 - 204°C

$C_{25}H_{15}D_5O_2$ (357.47)

Ber. C 84.00 "H" 5.50

Gef. C 84.10 "H" 5.48

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1694 cm^{-1}

UV: (95% Ethanol) λ_{max} (log ϵ) 226 (4.22); 285 nm (3.73, sh).

1H -NMR: (C_6D_6) Phenyl-H 7.85 - 8.0 (m, 2); Phenyl-H und Vinyl-H 6.85 - 7.4 (m, 9); Vinyl-H 7.35 (d, $J=3.5$ Hz, 1); tert.-H 3.22 (d, $J=3.5$ Hz, 1); CH_3 2.79 (s, 3).

MS: (70 eV) m/e 82 (41%, $C_6D_5^+$); 110 (98%, $d_5-\phi-C=O^+$); 357 (100%, M^+); 358 (28%, M^++1); 359 (2%).

b) 62 mg (7.8%) exo-Methoxy-bicyclus 30B

Fp 157 - 161°C

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1692 cm^{-1}

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 227 (4.35); 287 nm (3.66, sh).

1H -NMR: (C_6D_6) Phenyl-H 7.9 - 8.1 (m, 2); Phenyl-H und Vinyl-H 6.9 - 7.5 (m, 9); Vinyl-H 6.99 (d, $J=3.5$ Hz, 1);

tert.-H 3.17 (d, J=3.5 Hz, 1); CH₃ 2.61 (s, 3).

MS: (70 eV) m/e 82 (94%, C₆D₅⁺); 110 (98%, d₅-Ø-C=O⁺);
357 (100%, M⁺); 358 (31%, M⁺+1); 359 (2%).

c) 32 mg (4%) Gemisch aus exo- und endo-Bicyclus im Verhältnis 1 : 1, ausgewertet nach Integration der Methyl-Signale im ¹H-NMR-Spektrum.

d) 15 mg Gemisch aus exo- und endo-Bicyclus 30 (Verhältnis exo : endo = 4 : 1, aus ¹H-NMR-Spektrum).

Die weitere Auftrennung erfolgt durch präparative Schichtchromatographie in Benzol. Man eluiert die gelbe Zone (e) und die darüber befindliche farblose Zone (f).

e) 239 mg (30%) o-Chinoether 31, Rohprodukt; nach Umfällen aus Chloroform/Methanol

Ausb.: 140 mg (18%)

Fp 158 - 159°C

C₂₅H₁₅D₅O₂ (357.47)

Ber. C 84.00 "H" 5.50

Gef. C 83.69 "H" 5.40

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1672 cm⁻¹.

UV: (95% Ethanol) λ_{max} (log ϵ) 257 (4.11); 376 nm (3.99).

¹H-NMR: (CDCl₃) Phenyl-H 7.2 - 7.5 (m, 11); Vinyl-H 7.0 (d, J=7 Hz, 1, Teil eines AB-Systems, Dublett bei tieferem Feld im Phenylprotonenmultiplett verdeckt);
CH₃ 3.17 (s, 3).

MS: (70 eV) m/e 77 (5%, C₆H₅⁺); 82 (38%, C₆D₅⁺); 110 (100%, d₅-Ø-C=O⁺); 357 (98%, M⁺); 358 (10%, M⁺+1).

f) 202 mg (25%) p-Chinolmethylether 30 (= unumgesetztes Ausgangsprodukt).

2.) Trennung des Belichtungsgemisches von 34

a) 189 mg (24%) endo-Methoxy-bicyclus 35A

Fp 195 - 198°C

$C_{25}H_{10}D_{10}O_2$ (362.50) Ber. C 82.84 "H" 5.56

Gef. C 82.75 "H" 5.53

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1694 cm^{-1}

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 225 (4.10); 280 nm (3.64).

1H -NMR: (C_6D_6) Vinyl-H 7.32 (d, $J=3.5$ Hz, 1); Phenyl-H 7.24 - 6.82 (m, 5); tert.-H 3.20 (d, $J=3.5$ Hz, 1); CH_3 2.77 (s, 3).

MS: (70 eV) m/e 77 (94%, $C_6H_5^+$); 105 (100%, $\emptyset-C=O^+$); 110 (3%; $d_5-\emptyset-C=O^+$); 360 (17%); 361 (84%, $C_{25}H_{11}D_9O_2^+$); 362 (98%, M^+); 363 (88%, $C_{25}H_9D_{11}O_2^+$); 364 (9%).

b - d) Gemische aus endo- und exo-Bicyclus wechselnder

Zusammensetzung:

b) 20 mg (2.5%) Gemisch (67% endo)

c) 25 mg (3.1%) Gemisch (19% endo)

d) 14 mg (1.8%) Gemisch (5% endo)

e) Nach dem Eindampfen der Mutterlauge i.Vak. wird das gelbe Öl mit Methanol angerieben. Man erhält weitere 24 mg (3%) endo-Bicyclus 35A. Gesamtausbeute an endo-Bicyclus 35A 213 mg (26.6%). Die Mutterlauge wird i.Vak. eingedampft und das Substanzgemisch 7 Min. bei 200°C thermolysiert. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird durch präparative Schichtchromatographie (Fließmittel Benzol) gereinigt. Man eluiert die gelbe Zone und fällt aus Chloroform/ Methanol um: 104 mg o-Chinolmethylether 36

Fp 157 - 158°C

C₂₅H₁₀D₁₀O₂ (362.50)

Ber. C 82.84 "H" 5.56

Gef. C 82.80 "H" 5.48

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1673 cm⁻¹

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 257 (4.12); 375 nm (4.03).

¹H-NMR: (CDCl₃) Phenyl-H 7.84 - 7.62 (m,2); Phenyl-H und Vinyl-H 7.5 - 7.14 (m,4); CH₃ 3.16 (s,3).

MS: (70 eV) m/e 77 (67%, C₆H₅⁺); 105 (99.9%, ϕ -C=O⁺); 110 (2%, d₅- ϕ -C=O⁺); 360 (17%); 361 (92%, C₂₅H₁₁D₉O₂⁺); 362 (100%, M⁺); 363 (91%, C₂₅H₉D₁₁O₂⁺); 364 (11%).

4.3.3. Darstellung der exo-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexenone

30B und 35B aus o-Chinolethern 31 und 36

Je 50 mg (0.14 mMol) o-Chinolmethylether werden in 10 ml Benzol und 90 ml Methanol gelöst und 15-20 Min. bei 1-4°C mit einem Hg-Hochdruck-Brenner (TQ81) unter Reinststickstoff durch Pyrex-Glas belichtet.

a) 1.3-Diphenyl-6-pentadeuteriophenyl-6-(exo)-methoxy-bicyclo-[3.1.0]hex-3-en-2-on, 30B

Beim Eindampfen des Belichtungsgemisches i.Vak. fällt der exo-Bicyclus 30B in farblosen Nadeln aus, die aus Chloroform/Methanol umkristallisiert werden.

Ausb.: 20 mg (40%)

Fp 159 - 161°C

b) 1.3-Di-(pentadeuteriophenyl)-6-phenyl-6-(exo)-methoxy-
bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on, 35B

Der Ansatz wird einmal wiederholt, beide Belichtungsansätze vereinigt und i.Vak. eingedampft. Nach dem Umfällen aus Chloroform/Methanol erhält man 52 mg (52%) farblose Nadeln 35B

Fp 158 - 160°C

$C_{25}H_{10}D_{10}O_2$ (362.50)

Ber. C 82.84 "H" 5.56

Gef. C 82.78 "H" 5.48

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1694 cm^{-1}

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 224 (4.25); 281 nm (3.63).

1H -NMR: (C_6D_6) Phenyl-H 7.48 - 7.26 (m,2); Phenyl-H und Vinyl-H 7.0 - 6.8 (m,4); tert.-H 3.16 (d, J=3.5 Hz, 1); CH_3 2.60 (s,3).

MS: (70 eV) m/e 77 (78%, $C_6H_5^+$); 105 (100%, $\phi-C=O^+$); 110 (2%, $d_5-\phi-C=O^+$); 360 (12%); 361 (76%, $C_{25}H_{11}D_9O_2^+$); 362 (94%, M^+); 363 (61%, $C_{25}H_9D_{11}O_2^+$); 364 (7%).

4.3.4. Hydrierung der Bicyclohexenone 30 und 35

Die Hydrierung erfolgt bei 40°C in Benzol als Lösungsmittel. Als Katalysator wird Palladium/Calciumcarbonat eingesetzt, das vor Zusatz der Bicyclen vorhydriert wird. Die aufgenommene Wasserstoffmenge entspricht jeweils dem theoretisch berechneten Verbrauch. Nach 100 Min. (bei den endo-Methoxy-bicyclen) bzw. 120 Min. (bei den exo-Methoxy-bicyclen) wird vom Katalysator abfiltriert und die Reaktionslösung i.Vak. eingedampft.

Das zurückbleibende farblose Öl wird beim Trocknen im HV kristallin.

a) 1.3-Diphenyl-6-pentadeuteriophenyl-6-(endo)-methoxy-
bicyclo[3.1.0]hexan-2-on, 32A

Ansatz: 40 mg (0.11 mMol) 30A

Fp 142 - 144°C

$C_{25}H_{17}D_5O_2$ (359.47)

Ber. C 83.53 "H" 6.17

Gef. C 83.17 "H" 6.08

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1719 cm^{-1}

1H -NMR: (C_6D_6) Phenyl-H 7.5 - 6.9 (m, 10); Benzyl-H 3.45 (m, 1); CH_3 2.96 (s, 3); restl.-H 2.1 - 2.8 (m, 3).

MS: (70 eV) m/e 77 (8%, $C_6H_5^+$); 82 (30%, $C_6D_5^+$); 105 (7%, $\phi-C=O^+$); 110 (46%, $d_5-\phi-C=O^+$); 255 (100%, $M^+ - \phi-C_2H_3$); 359 (3%, M^+).

b) 1.3-Diphenyl-6-pentadeuteriophenyl-6-(exo)-methoxy-
bicyclo [3.1.0]hexan-2-on, 32B

Ansatz: 20 mg (0.06 mMol) 30B

Weitere Reinigung war auf Grund der geringen Substanzmenge nicht möglich.

Fp 102 - 106°C

$C_{25}H_{17}D_5O_2$ (359.47)

Ber. C 83.53 "H" 6.17

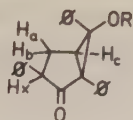
Gef. C 82.65 "H" 6.05

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1}

1H -NMR: (C_6D_6) Phenyl-H 8.0 - 7.9 (m, 2), 7.4 - 6.9 (m, 6), 6.25 - 6.15 (m, 2); CH_3 2.56 (s, 3); H_A 1.81 (dd, 1); H_B 2.26 (m, 1); H_C 2.78 (dd, 1); H_X 3.10 (dd, 1);

$J_{AB} = -13.4 \text{ Hz}$, $J_{AC} = 1.9 \text{ Hz}$, $J_{AX} = 8.6 \text{ Hz}$, $J_{BC} = 8.0 \text{ Hz}$,
 $J_{BX} = 13.3 \text{ Hz}$, $J_{CX} = -0.1 \text{ Hz}$. *)

MS: (70 eV) m/e 77 (2%, $C_6H_5^+$); 82 (14%, $C_6D_5^+$); 105 (2%,
 $\phi-C=O^+$); 110 (31%, $d_5-\phi-C=O^+$); 255 (100%, $M^+ - \phi-C_2H_3$);
 359 (2%, M^+).



c) 1.3-Di-(pentadeuteriophenyl)-6-phenyl-6-(endo)-methoxy-
bicyclo[3.1.0]hexan-2-on, 37A

Ansatz: 40 mg (0.11 mmol) 35A

Nach Umfällen aus Benzol/Petrolether erhält man farblose
 Nadeln

F_p 145 - 147°C

$C_{25}H_{12}D_{10}O_2$ (364.52)

Ber. C 82.38 "H" 6.08

Gef. C 82.48 "H" 5.99

IR: (KBr) $\nu_{C=O} 1720 \text{ cm}^{-1}$

1H -NMR: (C_6D_6) Phenyl-H 7.3 - 6.8 (m, 5); Benzyl-H 3.6 - 3.3
 (m, 1); CH_3 2.98 (s, 3); restl.-H 2.9 - 2.1 (m, 3).

MS: (70 eV) m/e 77 (35%, $C_6H_5^+$); 78 (37%, $C_6H_4O^+$); 105 (100%,
 $\phi-C=O^+$); 110 (20%, $d_5-\phi-C=O^+$); 255 (37%, $M^+ - d_5-\phi-C_2H_3$);
 363 (13%, $C_{25}H_{13}D_9O_2^+$); 364 (13%, M^+); 365 (6%, $C_{25}H_{11}D_{11}O_2^+$);
 366 (2%).

*) Berechnet nach Programm LAOCN 3 von A.A.Bothner-BY und
 S. Castellano

d) 1.3-Di-(pentadeuteriophenyl)-6-phenyl-6-(exo)-methoxy-
bicyclo[3.1.0]hexan-2-on, 37B

Ansatz: 25 mg (0.07 mmol) 35B

Nach dem Umfällen aus Benzol/Petrolether erhält man farblose
Nadeln

Fp 122 - 125°C

C₂₅H₁₂D₁₀O₂ (364.52)

Ber. C 82.38 "H" 6.08

Gef. C 82.45 "H" 6.04

IR: (KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ 1710 cm⁻¹

¹H-NMR: (C₆D₆) Phenyl-H 7.58 - 7.38 (m, 2), 7.2 - 6.98 (m, 3);
CH₃ 2.56 (s, 3); H_A 1.81 (dd, 1); H_B 2.26 (m, 1); H_C 2.78
(dd, 1); H_X 3.10 (dd, 1); J_{AB} = -13.4 Hz; J_{AC} = 1.9 Hz;
J_{AX} = 8.6 Hz; J_{BC} = 8.0 Hz; J_{BX} = 13.3 Hz; J_{CX} = -0.1 Hz. *)

MS: (70 eV) m/e 77 (38%, C₆H₅⁺); 78 (36%, C₆H₄D⁺); 105 (100%,
Ø-C=O); 110 (11%, d₅-Ø-C=O⁺); 255 (99.5%, M⁺- d₅-Ø-C₂H₃);
364 (1%, M⁺).

4.3.5. Thermische Umlagerung der endo-Methoxy-bicyclo[3.1.0]-
hexenone 30A und 35A

15 mg endo-Bicyclus 30A bzw. 57 mg endo Bicyclus 35A werden bei
200°C 7 bzw. 10 Min. thermolysiert. Nach Erkalten wird das röt-
liche, glasartig erstarrte Reaktionsprodukt in Chloroform auf-
genommen und mit Methanol ausgefällt.

a) Thermolyse von 30A

Man erhält 11 mg (73%) o-Chinolmethylether 31,

*) Berechnet nach Programm LAOCN 3 von A.A. Bothner-BY und
S. Castellano.

Fp 157 - 159°C

MS: m/e 110 (100%, $d_5\text{-}\delta\text{-C=O}^+$); 105 (2%, $\delta\text{-C=O}^+$).

b) Thermolyse von 35A

Man erhält 43 mg (75%) o-Chinolmethylether 36,

Fp 157 - 158°C

MS: m/e 110 (2%, $d_5\text{-}\delta\text{-C=O}^+$); 105 (100%, $\delta\text{-C=O}^+$).

4.4. Belichtung von Bicyclus 24B

30 mg (0.08 mMol) Bicyclus 24B werden in 50 ml Benzol gelöst und 30 Min. mit zwei Hg-Hochdruck-Lampen belichtet. Die Reaktionslösung wird i.Vak. eingeengt und schichtchromatographisch mit Benzol aufgetrennt. Man eluiert die gelbe Zone und erhält 8 mg (27%) o-Chinolacetat 26.⁵⁹⁾

4.5. Thermische Umlagerung von Bicyclus 24B

30 mg (0.08 mMol) 24B in 0.5 ml d_6 -Benzol werden in einem NMR-Probenrohr eingeschmolzen und die Thermolyse bei 146.0°C in einem Thermostaten durchgeführt. Die im Meßröhrchen enthaltenen Proben werden unterschiedliche Zeiten thermostatisiert und vor der Messung in Eiswasser abgeschreckt. Die Produktszusammensetzung ermittelt man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus den Mittelwerten von je fünf Integrationen der Methylsignale für den Bicyclus 24B (δ = 1.77 ppm) und das o-Chinamin 25 (δ = 2.36 ppm). Zur Korrektur werden auch die Methylsignale bei δ = 1.38 ppm und 1.50 ppm, sowie das tert. Proton bei 4.2 ppm

herangezogen. Aus der Auftragung $\ln c/c_0$ gegen die Zeit (Min.) ermittelt man durch Ausgleichsrechnung die Steigung k (Geschwindigkeitskonstante) und den Korrelations-Koeffizienten r . Die Regressionsgerade wird nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate mit Hilfe des "electronic desk computers olivetti programma 101" berechnet. Man erhält bei 146.0°C

$$k = 4.25 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (r = 0.998; 12 \text{ Werte})$$

und die Halbwertszeit

$$t_{1/2} = \ln(1/2) / k = 163 \text{ min.}$$

Nach 255 Min. wird die Thermolyse abgebrochen und das Chinamin 25 von unumgesetztem Bicyclus 24B durch Schichtchromatographie abgetrennt. Man erhält 9 mg unumgesetzte Ausgangsverbindung sowie 20 mg (67%) Chinamin 25, das in allen spektroskopischen Daten mit dem photochemisch erzeugten Produkt übereinstimmt.

5. Belichtung gekreuzt konjugierter Chinamine

5.1. Chinamin 20

100 mg (0.28 mMol) 20 werden in 100 ml Benzol gelöst und 3 Stdn. unter Reinststickstoff mit zwei Hg-Hochdruckbrennern belichtet. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgedampft; die gelben Kristalle werden aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Man erhält 94 mg (94%) 4-(N-Methylamino)-benzyliden-2.5-diphenyl-cyclopent-2-en-1-on, 42

Fp $190 - 192^\circ\text{C}$

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}$ (351.46)

Ber. C 85.44 H 6.02 N 3.98

Gef. C 85.60 H 5.90 N 4.17

IR: (KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ 1640 cm^{-1}

(Film) $\nu_{\text{C=O}}$ 1670 cm^{-1} (sh), 1652 cm^{-1}

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 248 (4.03); 303 (4.12);
437 nm (4.43).

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) Vinyl-H 7.90 (s, 1); Phenyl-H 7.9 - 7.1 (m, 15);
Benzyl-H 4.20 (s, 1); N-H 4.1 (s, 1, breit); CH_3 2.43
(d, $J = 6 \text{ Hz}$, 3); + D_2O : CH_3 2.43 (s, 3).

MS: (70 eV) m/e 118 (35%, C=N-Me^+); 322 (47%, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}^+$);
351 (100%, M^+).

5.2. Chinamin 16

45 mg (0.12 mMol) 16 werden in 10 ml Benzol und 50 ml Methanol gelöst und mit zwei Hg-Hochdruckbrennern 30 Min. unter Stickstoff belichtet. Das Produktgemisch wird i.Vak. eingeengt und schichtchromatographisch getrennt. Man erhält 20 mg (45%) 2.4.6-Triphenylphenol. Andere identifizierbare Produkte wurden nicht erhalten.

6. Belichtung der linear konjugierten Chinamine

6.1. Allgemeine Vorschrift zur Umlagerung bei tiefen Temperaturen

Je 15 mg Chinamin werden in 0.5 ml Lösungsmittel gelöst und in einer Tieftemperatur-IR-Meßzelle ⁶⁾ bei den angegebenen Temperaturen (Tabelle 13) mit zwei Hg-Hochdruckbrennern belichtet.

In unterschiedlichen Zeitintervallen wird die Belichtung unterbrochen und jeweils ein IR-Spektrum bei tiefer Temperatur aufgenommen. In der Tabelle sind jeweils die IR-Banden nach beendeter Belichtung angegeben, die auf Kosten der Ausgangsverbindung entstehen.

Tabelle 13:

Chinamin	Lösungsmittel	T [°C]	t [min]	IR-Bande [cm ⁻¹]
<u>12</u>	2 - MTHF	-196	60	1640
<u>12</u>	2 - MTHF	- 76	30	1640
<u>15</u>	2 - MTHF	-196	30	1630
<u>15</u>	Benzol	- 76	30	breite Bande bei 1650 keine Keten- absorption
<u>15</u>	Benzol	-196	70	
<u>14</u>	2 - MTHF	-196	65	1640
<u>25</u>	2 - MTHF	-196	120	2100

6.2. Chinamin 15

370 mg (1.0 mMol) 15 werden in 100 ml Benzol gelöst, mit 25 ml 2 M benzolischer Dimethylamin-Lösung versetzt und mit zwei Hg-Hochdruckbrennern 90 Min. unter Reinststickstoff belichtet. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgedampft und der ölige Rückstand chromatographiert. Man eluiert die Zone mit R_f = 0.1 - 0.2 und erhält 2.3.6-Triphenyl-hex-3(E)-en-6-on-säure-dimethylamid, 49, farblose Kristalle, die aus Benzol/Petrol-

ether umkristallisiert werden.

Ausb.: 270 mg (73%)

Fp 119 - 120°C

$C_{26}H_{25}NO_2$ (383.49)

Ber. C 81.43 H 6.57 N 3.65

Gef. C 81.51 H 6.40 N 3.77

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} (Amid); 1685 cm^{-1} (Keton).

1H -NMR: ($CDCl_3$) Phenyl-H 7.8 - 7.0 (m, 15); Vinyl-H 5.76 (t^{*}),
J = 6.8 Hz, 1); Benzyl-H 4.83 (s, ^{*}1); CH_2 3.63 (d,
J = 6.8 Hz, 2); CH_3 3.00 (s, 3) und 2.94 (s, 3).

MS: (70 eV) m/e 72 (100%, $O=C-NMe_2^+$); 105 (96%, $\phi-C=O^+$); 383
(21%, M^+).

6.3. Chinamin 12

1.00 g (2.74 mMol) Chinamin 12 werden in 100 ml Benzol gelöst und 4 Stdn. unter Stickstoff mit zwei Hg-Hochdruckbrennern beleuchtet. Die Lösung wird i.Vak. weitgehend eingeeengt; dabei fallen orangefarbene Kristalle aus (410 mg, 41%), deren Struktur nicht geklärt werden konnte. Die Mutterlauge wird schichtchromatographisch aufgearbeitet und die Zone mit $R_f = 0.2-0.3$ eluiert. Man erhält 250 mg (25%) schwach gelb gefärbtes Öl, 5-(N,N-Dimethyl-amino)-benzyliden-2.4-diphenyl-cyclopent-2-en-1-on, 50.

$C_{26}H_{23}NO$ (365.47)

Ber. C 85.45 H 6.34 N 3.83

Gef. C 85.80 H 6.32 N 3.74

IR: (Film) $\nu_{C=O}$ 1638 cm^{-1}

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 248 (4.33); 380 nm (4.01).

1H -NMR: ($CDCl_3$) Phenyl-H 8.1 - 7.9 (m, 2); Phenyl-H und Vinyl-H
7.8 - 6.5 (m, 14); Benzyl-H 4.38 (d, J = 3 Hz, 1);
 CH_3 3.08 (s, 6).

*) verbreitert infolge Allylkopplung

MS: (70 eV) m/e 105 (100%, $\emptyset$ -C=O⁺); 118 (36%, $\emptyset$ -C=N-Me⁺);
274 (80%, M⁺-C₇H₇); 365 (36%, M⁺).

Belichtung von 12 in Gegenwart von protischen Nucleophilen führt zu den gleichen Produkten wie in Benzol. Zusatz von Acetylendicarbonester führt bei Belichtung zu anderen, tiefrot gefärbten Reaktionsprodukten. Läßt man Chinamin 12 in einer Lösung von Benzol und Acetylendicarbonester unter Lichtausschluß bei Raumtemp. stehen, so kann 12 nach 48 Std. unverändert isoliert werden.

6.3.1. Spektroskopische Verfolgung der Belichtung von 12

a) ¹H-NMR: 0.1 g (0.27 mMol) Chinamin 12 werden in 0.5 ml d₆-Benzol gelöst und in einem NMR-Probenrohr mit einem Hg-Hochdruckbrenner belichtet. Nach jeweils 10-15 Min. wird die Belichtung unterbrochen und ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Bereits nach 10 Min. erhält man - neben den Signalen für die Ausgangsverbindung 12 - solche für ein instabiles Zwischenprodukt, dessen Konstitution nicht gesichert ist: Vinyl-H 5.93 (d, J= 2.5 Hz, 1); Benzyl-H 4.35 (d, J= 2.5 Hz, 1); CH₃ (s, 6, verbreitert).

Nach 25 Min. fallen orangefarbene Kristalle aus. Die Belichtung ist nach 140 Min. beendet. Die Probe wird 24 Std. bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gehalten. Im NMR-Spektrum sind dann nur noch die Signale für das Benzylidencyclopentenon 50 zu beobachten.

b) IR: 15 mg (0.04 mMol) Chinamin werden in 0.5 ml d₆-Benzol gelöst und in der unter 6.1. beschriebenen IR-Zelle bei Raum-

temp. mit zwei Hg-Hochdruckbrennern belichtet. Nach 5 Min. ist die Ausgangssubstanz 12 vollständig umgesetzt, und man erhält zwei neue IR-Absorptionen $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1527 \text{ cm}^{-1}$. Beim Stehenlassen der Probe wird keine signifikante Änderung im IR-Spektrum beobachtet.

6.4. Chinamin 14

50 mg (0.14 mMol) Chinamin 14 werden in Benzol gelöst und mit zwei Hg-Hochdruckbrennern 25 Min. belichtet. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgedampft, und man erhält nach chromatographischer Reinigung 4-(N,N-Dimethylamino)-benzyliden-2,5-diphenyl-cyclopent-2-en-1-on, 57, 45 mg (90%) orangerotes Öl. Die beiden cis-trans-Isomeren 57A und 57B können nicht getrennt werden. Das unter Normalbedingungen in sehr geringer Menge vorliegende 57B ist photochemisch anzureichern.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}$ (365.47) Ber. C 85.45 H 6.34 N 3.83
 Gef. C 85.38 H 6.31 N 3.80

IR: (Film) $\nu_{\text{C=O}}$ 1680 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}}$ 1660 cm^{-1} .

UV: (95% Ethanol), λ_{max} (log ϵ) 250 (4.09); 292 (3.97);
441 nm (4.26).

^1H -NMR für 57A: (CDCl_3) Vinyl-H 7.73 (s,1); Phenyl-H 7.7 - 6.9 (m,15); Benzyl-H 4.45 (s,1); CH_3 2.67 (s,6).

(C_6D_6) Phenyl-H und Vinyl-H 8.0 - 7.8 (m,3);
Vinyl-H 7.80 (s); Phenyl-H 7.5 - 6.6 (m,13);
Benzyl-H 4.30 (s,1); CH_3 (s,6).

MS: (70 eV) m/e 118 (24%, O-C=N-Me^+); 322 (24%, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}^+$);
336 (37%, $\text{M}^+ - \text{HN-CH}_2$); 365 (53%, M^+).

6.4.1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Umlagerung

30 mg (0.08 mmol) Chinamin 14 werden in 0.5 ml d_6 -Benzol gelöst und in einem NMR-Probenrohr belichtet (TQ 150). Die Belichtung wird zunächst in kurzen Zeitintervallen (5 Min.) unterbrochen und jeweils ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Nach 25 Min. hat sich das Chinamin 14 vollständig zu den Benzyliden-Verbindungen 57 umgelagert. Weitere Belichtung führt zur Anreicherung des Isomeren 57B, vgl. Tabelle 14.

$^1\text{H-NMR}$: (C_6D_6) Benzyl-H 4.03 (s, 1); CH_3 2.42 (s, 6);
(CDCl_3) CH_3 3.00 (s, 6).

Tabelle 14: Relativer Anteil an 57B *)

	t [min]	<u>57B</u>
Belichtung bei 20°C	60	0.22
	120	0.28
	200	0.33
	310	0.37
unter Lichtaus- schluß bei -18°C	4 Tage	0.20
erneute Belichtung bei 20°C	120	0.28

*) Anteil an 57A = 1 gesetzt.

6.5. Chinamin 25

a) Verfolgung der Reaktion in d₆-Benzol

30 mg (0.08 mMol) Chinamin 25 werden in 0.5 ml d₆-Benzol gelöst und mit einem Hg-Hochdruckbrenner im NMR-Probenrohr belichtet. Nach 10, 30 und 60 Min. wird jeweils ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Es ist keinerlei Umsatz festzustellen.

b) Belichtung in Gegenwart von Methanol

45 mg (0.11 mMol) 25 werden in 10 ml Benzol und 45 ml Methanol gelöst und 9 Min. mit zwei Hg-Hochdruckbrennern belichtet. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgedampft und der ölige Rückstand mit Ethanol angerieben. Man erhält 45 mg (93%) 6-(N-Acetyl-N-methyl-amino)-2.5.6-triphenylhex-3(Z),5(Z)-dien-säure-methylester, 58

Fp 115 - 117°C

C₂₈H₂₇NO₃ (425.52)

Ber. C 79.06 H 6.35 N 3.29

Gef. C 79.20 H 6.40 N 3.41

IR: (KBr) $\nu_{C=O}$ 1740 cm⁻¹ (Ester); 1660 cm⁻¹ (Amid).

¹H-NMR: (CDCl₃) Phenyl-H 6.9 - 7.5 (m, 15); Vinyl-H_B 6.39 (dd, J_{AB} = 11 Hz, 1); Vinyl-H_A 6.05 (dd, J_{AX} = 10 Hz, 1); Benzyl-H_X 4.06 (d, J_{BX} ~ 0 Hz, 1); OCH₃ 3.55 und 3.51 (2s, 3); NCH₃ 2.88 und 2.85 (2s, 3); CH₃ 1.90 und 1.83 (2s, 3).

(d₈-Toluol, 27.6°C) Phenyl-H 7.5 - 6.7 (m, 15);

Vinyl-H_B 6.21 (dd, J_{AB} = 11 Hz, 1); Vinyl-H_A 6.04

(dd, J_{AX} = 10 Hz, 1); Benzyl-H_X 4.18 (d, J_{BX} ~ 0 Hz, 1);

OCH_3 3.13 und 3.11 (2s,3); NCH_3 2.77 und 2.74
(2s,3); CH_3 1.80 und 1.73 (2s,3);
(102.3°C) OCH_3 3.18 (s,3); NCH_3 2.72 (s,3);
 CH_3 1.72 (s,3).

MS: (70 eV) m/e 56 (100%, $\text{CH}_2=\text{N}-\text{C}=\text{O}^+$); 118 (20%, $\text{O}-\text{C}=\text{N}-\text{Me}^+$);
324 (71%, $382^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$); 382 (20%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$);
425 (30%, M^+).

Literaturverzeichnis

- 1) A.J. Waring: Cyclohexadienone's, in H. Hart und G.J. Karabatsos (Hers.): Advances in Alicyclic Chemistry, Vol. 1, Seite 129, Academic Press New York, 1966.
- 2) P.J. Kropp in O.L. Chapman (Hers.): Organic Photochemistry, Bd. 1, Seite 1, Marcel Dekker Inc., New York, N.Y. 1967.
- 3) H.E. Zimmerman, Angew. Chem. 81, 45 (1969); Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. 8, 1 (1969).
- 4) G. Quinkert, Angew. Chem. 84, 1157 (1972); Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. 11, 1072 (1972).
- 5) G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965); Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. 4, 211 (1965).
- 6) G. Quinkert, Pure Appl. Chem. 33, 285 (1973).
- 7) H. Perst und K. Dimroth, Tetrahedron 24, 5385 (1968).
- 8) a) G. Quinkert, Angew. Chem. 87, 851 (1975); Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. 14, 790 (1975).
b) G. Quinkert, B. Bronstert, D. Egert, P. Michaelis, P. Jürges, G. Prescher, A. Syltatk und H.H. Perkampus, Chem. Ber. 109, 1332 (1976).
- 9) P. Heinrich in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), (Hers.) E. Müller, Band IV/5b Teil II Seite 751 (1975).
- 10) D. Lemmer und H. Perst, Tetrahedron Letters 1972, 2735.
- 11) J.S. Swenton, E. Saurborn, R. Srinivasan und F.I. Sonntag, J. Amer.Chem.Soc. 90, 2990 (1968); vgl. J.S. Swenton, J.Chem.Educ. 46, 217 (1969).
- 12) Über außerdem entstehende Hexadiensäuren vgl. H.E. Zimmerman, R. Keese, J. Nasielski und J.S. Swenton, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4895 (1966).
- 13) W. Dannenberg, D. Lemmer und H.Perst, Tetrahedron Letters 1974, 2133.

- 14) W.J. Seifert, H. Perst und W. Dannenberg, *Tetrahedron Letters* 1973, 4999.
- 15) W. Seifert, Dissertation, Univ. Marburg 1974.
- 16) W. Dannenberg, Dissertation, Univ. Marburg 1975.
- 17) H. Perst, *Tetrahedron Letters* 1970, 3601.
- 18) P.M. Collins und H. Hart, *J.Chem.Soc. C* 1967, 895, 1197
- 19) J. Griffiths und H. Hart, *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 5296, (1968).
- 20) a) D. Caine, P.F. Brake, J.F. DeBardelen, jr. und J.B. Dawson, *J.Org.Chem.* 38, 967 (1973).
b) J.K. Stille, T.A. Rettig und E.W. Kummerle jr., *J.Org.Chem.* 41, 2950 (1976).
- 21) R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 1970, 2907.
- 22) H. Günther, *Tetrahedron Letters* 1970, 5173.
- 23) W. Saenger, C.H. Schwalbe, K. Fellenberger und U. Schöllkopf, *Chem.Ber.* 106, 2883 (1973).
- 24) D. Lemmer, Dissertation, Univ. Marburg 1975.
- 25) M.E. Jason und J.A. Ibers, Preprint, 1977.
- 26) W.J. Jones und B.P. Stoicheff, *Can.J.Phys.* 42, 2259 (1964).
- 27) K. Fries und G. Oehmke, *Liebigs Ann. Chem.* 462, 1 (1928).
- 28) K. Fries, R. Böker und F. Wallbaum, *Liebigs Ann. Chem.* 509, 73 (1934).
- 29) B. Miller, *Tetrahedron Letters* 1962, 55.
- 30) B. Miller, *J.Amer.Chem.Soc.* 86, 1127, 1135 (1964).
- 31) H.D. Becker und K. Gustafsson, *Tetrahedron Letters* 1976, 1705.
- 32) L.A. Paquette, *J.Amer.Chem.Soc.* 85, 3288 (1963).
- 33) D.H. Hey, J.A. Leonard und C.W. Rees, *J.Chem.Soc.* 1963, 5266.
- 34) D.G. Hewitt, *J.Chem.Soc. Chem.Comm.* 1970, 227, vgl. aber ³¹⁾

- 35) D.G. Hewitt, J.Chem.Soc. C, 1971, 2967.
- 36) S. Mageswaran, W.D. Ollis, I.O. Sutherland und Y. Thebtaranonth, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1973, 651.
W.D. Ollis, I.O. Sutherland und Y. Thebtaranonth, ibid, 653, 654.
W.D. Ollis, R. Somanathan und I.O. Sutherland, ibid, 661.
- 37) Tsubota, Motohiro, Nippon Kagaku Zasshi 89, 602 (1968); C.A. 69, 106083u (1968).
- 38) V.V. Ershov, D.K. Rasuleva und A.A. Volod'kin, Izv.Akad. Nauk.SSR, Ser.Khim. 1970, 956; C.A. 73, 35299p (1970).
- 39) A.A. Volod'kin, D.K. Rasuleva und V.V. Ershov, ibid, 1971, 2801; C.A. 77, 19309u (1972).
- 40) C.W. Bird, J.Chem.Soc. 1965, 3016.
- 41) J.P. Marino und J.M. Samanen, J.Org.Chem. 41, 179 (1976).
- 42) W. Ried und R. Schweitzer, Chem.Ber. 109, 1643 (1976).
- 43) Z. Horii, C. Iwata, S. Wakawa und Y. Nakashita, J.Chem. Soc. Chem.Comm. 1970, 1039.
- 44) D.H. Hey, G.H. Jones und M.J. Perkins, J.Chem.Soc. Chem. Commun. 1971, 47.
- 45) K. Schlömer, Dissertation, Univ. Marburg 1959.
- 46) K. Dimroth und G. Laubert, Angew.Chem. 81, 392 (1969); Angew.Chem.Intern.Ed.Engl. 8, 370 (1969).
- 47) K. Dimroth und G. Neubauer, Angew.Chem. 69, 95 (1957).
- 48) K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, Chem.Ber. 90, 2058 (1957).
- 49) K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell und K. Schlömer, Liebigs Ann.Chem. 624, 51 (1959).
- 50) K. Dimroth und A. Berndt, Angew.Chem. 76, 434 (1964); Angew.Chem.Intern.Ed.Engl. 3, 385 (1964).
- 51) K. Dimroth, H. Perst, K. Schlömer, K. Worschech und K.H. Müller, Chem.Ber. 100, 629 (1967).

- 52) W. Tüncher, Dissertation, Univ. Marburg 1976.
- 53) K. Haaß, Dissertation, Univ. Marburg 1962.
- 54) A.J. Fatiadi, *Synthesis* 1976, 1, 103.
- 55) H.B. Henbest und A. Thomas, *J.Chem.Soc.* 1957, 3032.
- 56) H.B. Henbest und M.J. Stratford, *J.Chem.Soc.(C)* 1966, 995.
- 57) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1973.
- 58) W. Regel und W. v.Philipsborn, *Helv.Chim.Acta* 51 867 (1968).
- 59) W. Dannenberg und H. Perst, *Liebigs Ann.Chem.* 1975, 1873.
- 60) H. Perst, *Tetrahedron Letters* 1970, 4189.
- 61) H.E. Zimmerman und G.A. Epling, *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 7806 (1972).
- O.L. Chapman, J.C. Clardy, T.L. McDowell und H.E. Wright, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 5086 (1973),
- 62) P.W. Rabideau, J.W. Paschal und L.E. Patterson, *J.Amer.Chem.Soc.* 97, 5700 (1975) vgl. auch G.Ahlgren, B. Åkermark und J.E. Bäckvall, *Tetrahedron Letters* 1975, 3501.
- 63) H. Perst, *Habilitationsschrift*, Univ. Marburg 1972.
- 64) V. Weißkopf, *Diplomarbeit*, Univ. Marburg 1974.
- 65) K. Dimroth, A. Berndt und R. Volland, *Chem.Ber.* 99, 3040 (1966).
- 66) W. Dannenberg, H.Perst und W.J. Seifert, *Tetrahedron Letters* 1975, 3481.
- 67) F. Vögtle und P. Neumann, *Angew.Chem.* 84, 75 (1972).
- 68) W. Gilb, K. Menke und H. Hopf, *Angew.Chem.* 89, 177 (1977).
- 69) W. Bieber und F. Vögtle, *Angew. Chem.* 89, 199 (1977).
- 70) H.D. Martin, *Chem.Ber.* 107, 477 (1974).
- G. Wittig, *Accounts Chem.Res.* 7, 6 (1974).
- H.O. House, D.G. Koepsell und W.J. Campbell, *J.Org.Chem.* 37, 1003 (1972).
- P.M. Cava und M.A. Sprecker, *J.Org.Chem.* 38, 3975 (1973).

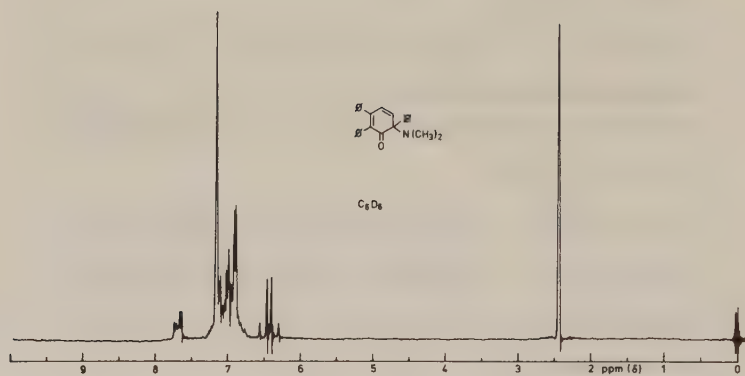
- 71) M.A. Morris und A.J. Waring, J.Chem.Soc. C, 1971, 3269.
- 72) W. Skorianetz, K.H. Schulte-Elte und G. Ohloff,
Helv.Chim.Acta 54, 1913 (1971).
- 73) A. Rieker und N. Zeller, Z.Naturforsch. 23b, 463 (1968).
- 74) H. Fischer, Diplomarbeit, Univ. Marburg, 1975.
H. Fischer, Dissertation, Univ. Marburg, 1977.
- 75) T. Matsuura und K. Ogura, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3846,
3850 (1967).
E.R. Altwicker und C.D. Cook, J.Org.Chem. 29, 3087 (1964).
G.F. Burkinshaw, B.R. Favis und P.C. Woodgate, Chem.
Commun. 1967, 607.
- 76) P. Margaretha, Helv.Chim.Acta 59, 661 (1976).
- 77) W. Lilienblum, Dissertation, Univ.Marburg 1975.
- 78) P.A. Leermakers, H.T. Thomas, L.D. Weis und F.C. James,
J.Amer.Chem.Soc. 88, 5075 (1966).
- 79) W.G. Dauben, G. Lodder und J. Ipaktschi, Fortschr.Chem.
Forschung 54, 73 (1974).
- 80) W.G. Dauben, L. Salem und N.J. Turro, Accounts Chem.
Res. 8, 41 (1975).
- 81) S.S. Hixson, P.S. Mariano und H.E. Zimmerman, Chem.
Rev. 5, 531 (1973).
- 82) E.W. Yankee und D.J. Cram, J.Amer.Chem.Soc. 92, 6328 (1970).
E.W. Yankee, F.D. Badea, N.E. Howe und D.J. Cram,
J.Amer.Chem.Soc. 95, 4210 (1973).
E.W. Yankee, B. Spencer, N.E. Howe und D.J. Cram,
ibid., 4220.
N.E. Howe, E.W. Yankee und D.J. Cram, ibid., 4230.
- 83) R. Huisgen, R. Schug und G. Steiner, Angew.Chem. 86,
48 (1974); Angew.Chem.Intern.Ed.Engl. 13, 81 (1974).
- 84) H. Gotthardt, R. Steinmetz und G.S. Hammond, J.Org.
Chem. 33, 2774 (1968).

- 85) R. Sustmann, Tetrahedron Letters 1971, 2721.
- 86) R. Sustmann und R. Schubert, Angew.Chem. 84, 887 (1972);
Angew.Chem.Intern.Ed,Engl. 11, 840 (1972).
- 87) R. Sustmann, Pure Appl.Chem. 40, 569 (1974).
- 88) H. Wieland, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 1146 (1904).
- 89) R. Mozingo, Org.Synth. 26, 77 (1947).
- 90) Landolt / Börnstein, Tabellenwerk Band II/5b Seite 74,
6. Auflage.

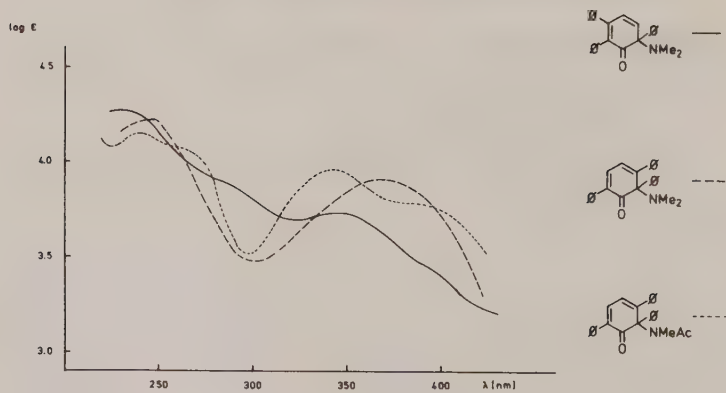
Spektrenanhang

- 1.) ^1H -NMR-Spektrum für ein dargestelltes Triarylchinamin
6-(N,N-Dimethyl-amino)-2.3.6-triphenyl-cyclohexa-
2.4-dien-1-on, 15.
- 2.) UV-Spektren von linear konjugierten 2.3.6-Triaryl- bzw.
2.5.6-Triaryl-chinaminen.
2.5.6-Triaryl-cyclohexadienone zeigen ein ausgeprägtes
Minimum um 300 nm.
- 3.) ^1H -NMR-Spektrum von 6-Amino-bicyclo[3.1.0]hexanon, 24B.
- 4.) ^1H -NMR-Spektrum von 6-Amino-bicyclo[3.1.0]hexanon, 27B.
- 5.) ^1H -NMR-Spektren von 6-Methoxy-1.3.6-triaryl-bicyclo-
[3.1.0]hexanonen.
 - a) 6-endo-Phenyl-bicyclus, 2 Protonen werden nach hohem
Feld verschoben (~ 6.2 ppm).
 - b) 6-exo-Phenyl-bicyclus, hier fehlt dieser Effekt.
- 6.) Phenyldeuterierte Bicyclohexanone.
 - a) 6-Pentadeuteriophenyl-bicyclus 32A.
 - b) 1.3-Di-(pentadeuteriophenyl)-bicyclus 37A.
- 7.) Ketenabfangprodukte von Chinaminen.
 - a) Amid 49 entsteht bei Belichtung von 2.3.6-Triphenyl-
chinamin 15 mit Amin.
 - b) Ester 58 entsteht bei Belichtung von 2.5.6-Triphenyl-
chinamin 25.

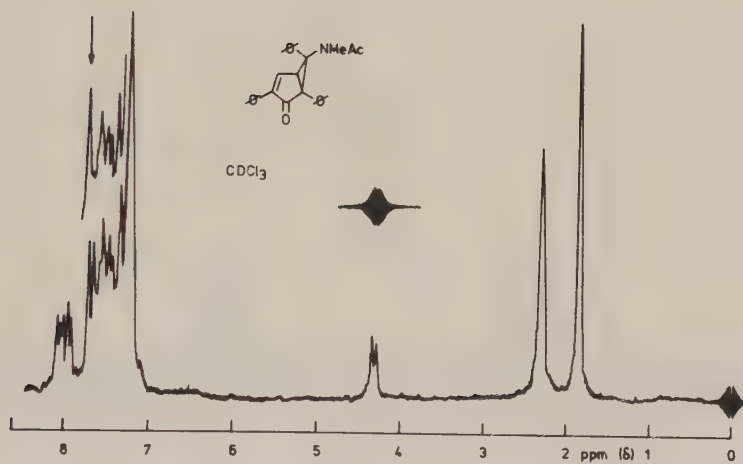
1.)



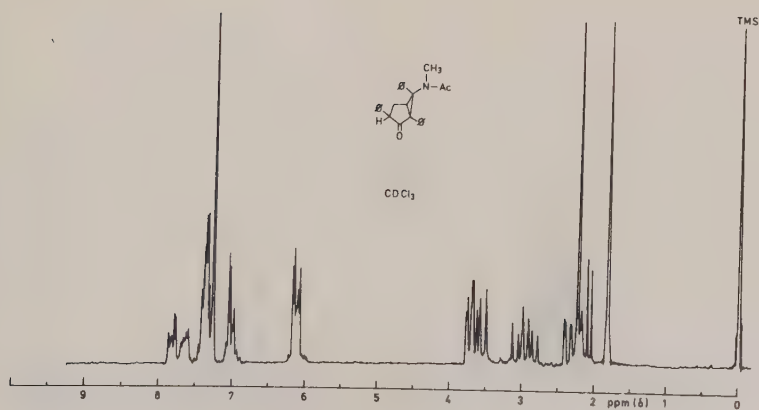
2.)



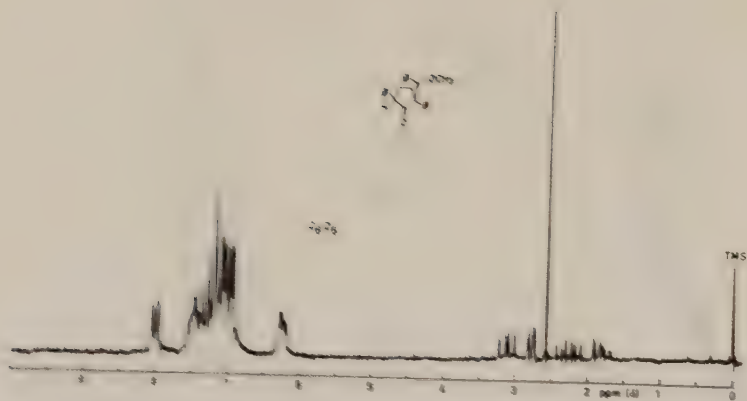
3.)



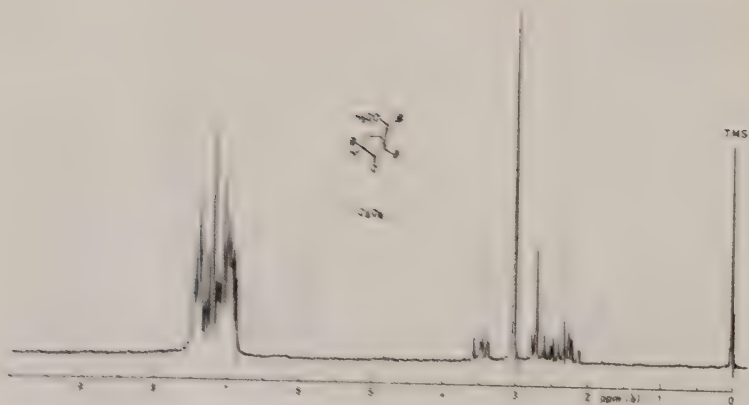
4.)



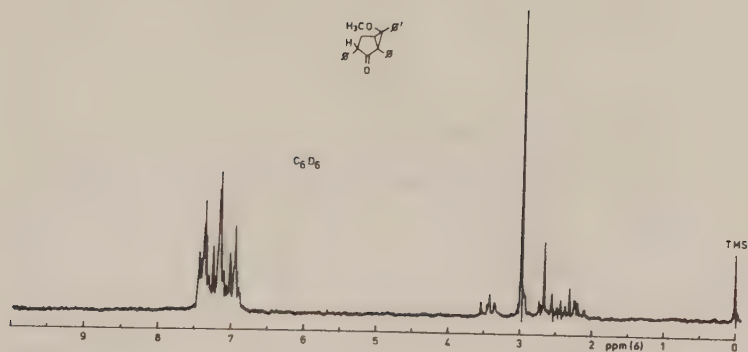
5a)



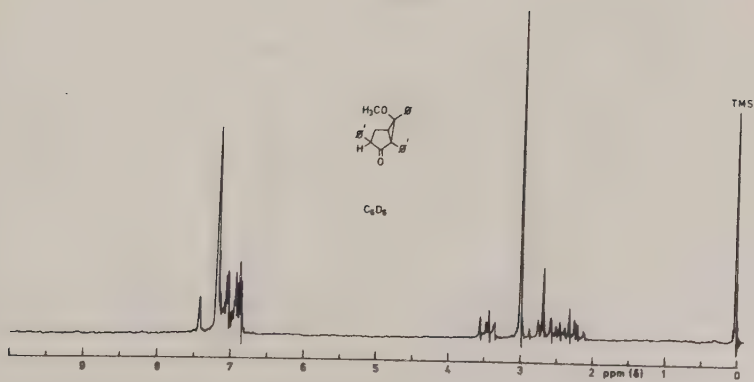
5b)



6a)



6b)



Herrn Prof. Dr. H. Perst

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke ich für seine freundliche Unterstützung und das mir entgegengebrachte Wohlwollen.

Allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen im Fachbereich Chemie danke ich für ihre Hilfe.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Aurich, Bär, Berndt, Bock, Dehnicke, Dimroth, Ebert, Försterling, R.W. Hoffmann, Kirmse, Klamberg, H. Kuhn, Luck, Madelung, Mahr, Maier, H. Müller, Nöth, Perst, Pfeil, Reichardt, G. Schmid, Seelig, Stork, Stuke, Walcher.

Lebenslauf

Am 9. Juli 1947 wurde ich als Sohn des Verbandsprüfers Helmut Weißkopf und seiner Ehefrau Else Weißkopf, geb. Zeiler, in Unterhaun Krs. Hersfeld geboren.

Apr.	1953	Volksschule Unterhaun
Aug.	1953	Umzug nach Marburg
1953 - 1957		Brüder-Grimm-Schule Marburg
1957 - 1966		Martin-Luther-Schule Marburg
17.2.	1966	Reifeprüfung
1966 - 1968		Wehrdienst
Apr.	1968	Chemiestudium an der Philipps Universität Marburg
8.5.	1970	Diplomchemiker-Vorprüfung
23.7.	1973	Diplomchemiker-Hauptprüfung

Die Diplomarbeit fertigte ich von Okt. 1973 bis Juni 1974 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Perst an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit in der Zeit von Juli 1974 bis Juni 1977.

Von Jan. 1974 bis Jan. 1975 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt. Seit Januar 1975 bekleide ich die Stelle eines wissenschaftlichen Angestellten im Fachbereich Chemie.

Ich bin verheiratet und habe ein Kind.

